I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque
Département Génie Thermique et énergie

COURS DE MACHINES FRIGORIFIQUES

Olivier PERROT
2010-2011

Avertissement :

Ce cours de machines frigorifiques propose d'aborder le principe des machines frigorifiques à compression ou à absorption. L'analyse qui en résulte se base sur l'étude des cycles thermodynamiques dans différents diagrammes. Cette présentation n'aborde donc pas le point de vue technologique des différentes machines. Le vocabulaire employé est donc celui de la thermodynamique (Cours 1er semestre Thermodynamique). Cette présentation résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie. En particulier, je me suis largement inspiré du polycopié du professeur R. Houdart, ainsi que des nombreux documents accessibles en ligne.

Bibliographie :

1. H. NOACK et R. SEIDEL, Pratique des installations frigorifiques, Editions PYC

2. P.J. RAPIN et P. JACQUARD, Installations frigorifiques, Editions PYC

Table des matières

1 Généralités sur le froid **8**
1.1 Bref historique de la production de froid 9
1.2 Applications industrielles du froid 9
1.3 Production de froid 9
1.4 Cycle frigorifique de Carnot 10
1.5 Définitions caractéristiques du cycle frigorifique 11
1.6 Coefficient de performance 13
1.7 Rendement du cycle : 13

2 Diagrammes frigorifiques **14**
2.1 Propriétés du diagramme $T - S$ 14
2.2 Diagramme enthalpique : diagramme des frigoristes 18
2.2.1 Diagramme enthalpique : propriétés 18

3 Machines à compression mécanique simple **24**
3.1 Machines frigorifiques : principe 24
3.2 Représentation du cycle frigorifique théorique 24
3.3 Bilan thermique du cycle 26

4 Machines à compression étagée **28**
4.1 Principe de la compression biétagée 28
4.1.1 Principe par refroidissement dans une compression bi-étagée 28
4.1.2 Cycle dans le diagramme entropique 29
4.1.3 Cycle dans le diagramme $\ln(P) - h$ 30
4.2 Machines à injection partielle 30
4.2.1 Description 30
4.2.2 Bilan enthalpique 31
4.3 Machines à injection totale 33
4.3.1 Description 33

4.3.2 Machines en cascades : application : liquéfaction de l'azote . . . 35

5 Description simplifiée du rendement volumétrique **37**
5.1 Notion de rendement volumétrique . . . 37
5.2 Définitions . . . 37
5.3 Cycle du compresseur . . . 37
5.4 Représentation du cycle du compresseur dans le diagramme de Clapeyron . . . 38
5.5 Définition du rendement volumétrique . . . 39
5.6 Expression du rendement volumétrique résultant d'un espace mort . . . 39
5.7 Énumération des autres effets susceptibles de réduire le rendement volumétrique . . . 42

6 Caractéristiques des fluides frigorifiques **43**
6.1 Fluides frigorifiques : nomenclature . . . 43
6.2 Les gaz fluorés et l'environnement . . . 45
6.2.1 L'appauvrissement de la couche d'ozone . . . 45
6.2.2 **Les gaz à effet de serre** . . . 47

7 Mélanges binaires **51**
7.1 Règle des phases : . . . 51
7.2 Loi de Raoult . . . 52
7.2.1 Définitions préliminaires . . . 52
7.2.2 Loi de Raoult . . . 53
7.2.3 Évolution de l'équilibre en fonction de la température : application à la distillation . . . 57

8 Machines à absorption liquide **58**
8.1 Schéma de principe . . . 58
8.2 Fonctionnement . . . 59
8.3 Cycle d'Oldham . . . 60
8.4 Calcul des coordonnées des points du cycle . . . 64
8.5 Calcul du coefficient de performance . . . 67

9 Liquéfaction des gaz **70**
9.1 Historique . . . 71
9.2 Cycle de Linde : diagramme P-V . . . 71
9.3 Cycle de Linde : diagramme T-S . . . 72
9.4 Rappel sur la détente de Joule-Thomson . . . 73

9.5 Cycle de Linde : bilan enthalpique 74
9.6 Cycle de liquéfaction avec travail extérieur : cycle de Brayton inverse 75
9.7 Cycle de Claude 76
9.7.1 Bilan enthalpique du cycle de Claude 78

Table des figures

2.1 Diagramme T-S d'un mélange liquide-vapeur 14
2.2 Aire d'un cycle 15
2.3 Sous tangente 15
2.4 Courbes isotitriques 16
2.5 Sous tangente 16
2.6 Détente isentropique 17
2.7 Courbes isoparamétriques 17
2.8 Diagramme des frigoristes 18
2.9 Courbes isoparamétriques 19
2.10 Diagramme des frigoristes tronqué 19
2.11 Écoulement d'un gaz 22
2.12 Diagramme des frigoristes : échange des travaux 23

3.1 Machine frigorifique : principe 25
3.2 Cycle théorique dans le diagramme Clapeyron 25
3.3 Cycle théorique dans le diagramme $T - S$ 26
3.4 Cycle théorique dans le diagramme $\ln(P) - h$ 26

4.1 Schéma de principe d'une machine à compression étagée . . . 29
4.2 cycle biétagé 29
4.3 cycle biétagé 30
4.4 Machine à injection partielle : principe 31
4.5 cycle biétagé 31
4.6 Cycle à injection totale 34
4.7 Machine à injection totale : cycle 34
4.8 Machine à cascades 35

Chapitre 1

Généralités sur le froid

On distingue dans le domaine du froid deux domaines distincts :

- **la réfrigération** qui consiste à produire et maintenir une température inférieure à la température ambiante ;
- **la cryophysique**, qui est la science des propriétés de la matière à très basse température(quelques K).

La distinction entre *réfrigération* et *cryophysique* diffère selon l'usage. Dans l'industrie la réfrigération s'arrête souvent à la liquéfaction de l'air ($-190\,°C$ environ).

Quelques températures d'ébullition

Point d'ébullition (Point critique)		
°C	K	
100	373	eau
-196	77	Azote liquide (N_2)
-269	4	Hélium liquide (He)

Remarque :

L'air étant un mélange (80 % azote, 20 % oxygène environ), il n'y a pas de température critique au sens propre. Néanmoins il est possible de liquéfier l'air à une température inférieure à $-140\,°C$.

1.1 Bref historique de la production de froid

- **1857** - Ferdinand Carre réalise la première machine frigorifique à compression, la première machine à absorption à fonctionnement continu (1860). Il est également le premier à utiliser l'ammoniaque comme fluide frigorifique.
- **1876** Charles Tellier aménagea le premier navire à cales réfrigérées, qui réussit à transporter sur le trajet Rouen Buenos Aires des viandes conservées en parfait état.

1.2 Applications industrielles du froid

- **Domaine médical :** cryochirurgie, conservation de certains produits, organes...
- **Industries alimentaires :** conservation des aliments, pasteurisation des liquides...
- **Industries chimiques et pétrochimiques :** liquéfaction des gaz pour le transport, déparaffinage, débenzolage...
- **Génie civil :** refroidissement des bétons, congélation des sols aquifères...
- **Conditionnement des locaux :** rafraîchissement de l'air, conditionnement des patinoires, canons à neige...
- **Laboratoires d'essai et de recherche :** étude des matériaux et comportement de la matière à très basse température...
- **Production de neige carbonique :** maintien du froid à basse température ($-80\,°C$)

1.3 Production de froid

Toute transformation endothermique peut constituer un procédé capable de produire du froid soit :
– fusion d'un solide,
– sublimation d'un solide
– **vaporisation d'un liquide**
– détente d'un gaz

– effet Peltier [1], Thomson [2]
– dissolution des solides, liquides, gaz

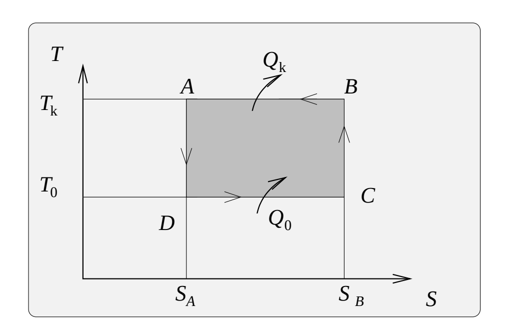
Les machines les plus courantes fonctionnent en vaporisant le fluide frigorigène dans la chambre froide. C'est précisément au cours de cette opération que la chaleur est absorbée.

Remarque :

Si l'on désire une production **continue** de froid, il est nécessaire de réaliser un **cycle**, c'est à dire de combiner un phénomène exothermique à un phénomène endothermique. Les machines frigorifiques seront donc au moins bithermes.

1.4 Cycle frigorifique de Carnot

Le cycle de Carnot est composé de deux isothermes et de deux adiabatiques.



1er principe : $W + Q_0 + Q_k = 0$

2e principe : $Q_0 = T_0\,(S_C - S_D)$

$$Q_k = T_k\,(S_A - S_B)$$

Or $S_A = S_D$ et $S_B = S_C$ soit :

1. L'effet Peltier consiste en un dégagement ou absorption de chaleur accompagnant le passage d'un courant électrique à travers une jonction isotherme de deux métaux ou de deux semi-conducteurs.
2. L'effet Thomsom consiste en un dégagement ou absorption de chaleur qui se produit quand un courant électrique circule dans un conducteur en présence d'un gradient de température.

$$
\begin{aligned}
W &= -\left(Q_0 + Q_k\right) \\
W &= -\left[T_0\left(S_C - S_D\right) + T_k\left(S_A - S_B\right)\right] \\
&= -\left(T_0\left(S_B - S_A\right) + T_k\left(S_A - S_B\right)\right) \\
&= -\left(S_B - S_A\right)\left(T_0 - T_k\right)
\end{aligned}
$$

or : $S_A < S_B$ et $T_0 < T_k$ et donc : $W > 0$

Le système reçoit le travail W, prend la chaleur Q_0 à la source froide et cède la quantité de chaleur Q_k à la source chaude.

1.5 Définitions caractéristiques du cycle frigorifique

Source froide :

Q_0 : chaleur absorbée par le fluide au cours d'un cycle.
q_{0m} : chaleur absorbée par kg de fluide.
q_{0v} : chaleur absorbée par m^3 de fluide.

Source chaude :

Q_k : chaleur cédée par le fluide au cours d'un cycle.
q_{km} : chaleur cédée par kg de fluide.
q_{kv} : chaleur cedée par m^3 de fluide.

Soit M la masse de fluide qui traverse le système au cours d'un cycle.

Soit V_a le volume massique du fluide à l'aspiration.

Soit τ la durée d'un cycle :

Échange avec la source froide	**Échange avec la source chaude**	**Travail**
Effet frigorifique cyclique : Q_0 [J] : joules [fg] : frigories (kilocalories)	Effet calorifique cyclique : Q_k [J] : joules [fg] : frigories (kilocalories)	Travail mécanique : W [J] : Joules
Production frigorifique massique : q_{0m} $q_{0m} = \frac{Q_0}{M}$ $[\mathrm{J\,kg^{-1}}]$	Production calorifique massique : q_{km} $q_{km} = \frac{Q_k}{M}$ $[\mathrm{J\,kg^{-1}}]$	Travail massique w_m $w_m = \frac{W}{M}$ $[\mathrm{J\,kg^{-1}}]$
Production frigorifique volumique : q_{0v} $q_{0v} = \frac{Q_0}{V_a}$ $[\mathrm{J\,m^{-3}}]$	Production calorifique volumique : q_{kv} $q_{kv} = \frac{Q_k}{V_a}$ $[\mathrm{J\,m^{-3}}]$	Travail volumique w_v $w_v = \frac{W}{V_a}$ $[\mathrm{J\,m^{-3}}]$
Puissance frigorifique $\Phi_0 = \left\lvert \frac{Q_0}{\tau} \right\rvert$ [W] $[\mathrm{fg\,h^{-1}}]$	Puissance calorifique $\Phi_k = \left\lvert \frac{Q_k}{\tau} \right\rvert$ [W] $[\mathrm{fg\,h^{-1}}]$	Puissance mécanique $P = \frac{W}{\tau}$ [W]
Production frigorifique spécifique $K_{0sp} = \left\lvert \frac{Q_0}{W} \right\rvert$ $[\mathrm{J\ kWh^{-1}}]$ $[\mathrm{fg\ kWh^{-1}}]$	Production calorifique spécifique $\left\lvert K_{ksp} = \frac{Q_k}{W} \right\rvert$ $[\mathrm{J\ kWh^{-1}}]$ $[\mathrm{fg\ kWh^{-1}}]$	

Remarque :

$$\Phi_0 = \left|\frac{Q_0}{\tau}\right| = \left|\frac{M\,q_{0m}}{\tau}\right| = q_m\,q_{0m}$$

$$\Phi_k = \left|\frac{Q_k}{\tau}\right| = \left|\frac{M\,q_{km}}{\tau}\right| = q_m\,q_{km}$$

1.6 Coefficient de performance

Par définition :

$$\epsilon = \frac{Q_0}{W} = \frac{q_{0m}}{w_m} = \frac{q_{0v}}{w_v} = \frac{\Phi_0}{P}$$

Remarques :

a) $\epsilon <> 1$

b) $\epsilon = K_{Osp}$ Si on dépense un travail de 1 kWh on recueille une quantité de froid de K_{Osp} $[kWh]$.

1.7 Rendement du cycle :

En pratique il apparaît toujours des phénomènes irréversibles. Le travail W_{irr} nécessaire pour réaliser l'effet frigorifique Q_0 est toujours supérieur au travail calculé théoriquement (Carnot) :

$$\frac{Q_0}{W_{irr}} < \frac{Q_0}{W_{th}}$$

$$\epsilon_{irr} < \epsilon_{rev}$$

Rendement du cycle :

$$\eta = \frac{\epsilon_{irr}}{\epsilon_{rev}}$$

Chapitre 2

Diagrammes frigorifiques

Les diagrammes principalement utilisés par les frigoristes sont :

1. Le diagramme **température-entropie** $T - S$
2. Le diagramme **pression-enthalpie**
   (sous la forme $\ln(P) - H$))

2.1 Propriétés du diagramme $T - S$

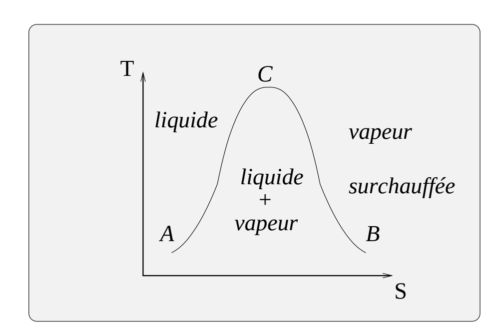


FIGURE 2.1 – Diagramme T-S d'un mélange liquide-vapeur

1. Les isothermes sont horizontales,
2. Les adiabatiques réversibles sont verticales,
3. Les adiabatiques irréversibles sont des courbes inclinées vers des valeurs croissantes de S,
   D'après le deuxième principe :

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad or \quad dQ = 0 \quad soit \quad dS > 0$$

4. Le cycle de Carnot est représenté par un rectangle (deux adiabatiques réversibles et deux isothermes)

5. L'aire sous la courbe représente la chaleur échangée. Pour un cycle fermé réversible, l'aire du cycle représente la quantité de chaleur totale absorbée par le système. En vertu du premier principe, cette aire représente également le travail produit.

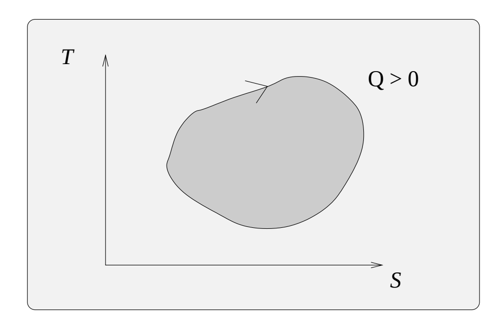


FIGURE 2.2 – Aire d'un cycle

6. Propriété de la sous-tangente :

   La sous tangente en un point M de la courbe représentative d'une transformation réversible mesure la chaleur spécifique c :

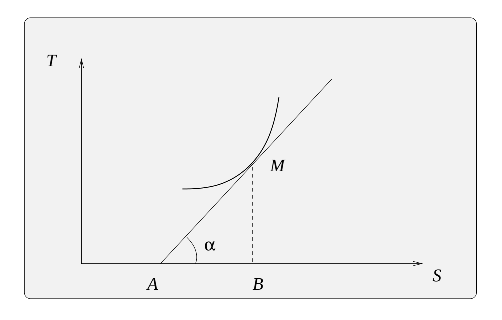


FIGURE 2.3 – Sous tangente

$$tan\,\alpha = \frac{BM}{AB} = \frac{T}{AB} = \frac{dT}{dS}$$

$$c = \frac{dq}{dT} = \frac{T\,dS}{dT} = AB$$

7. Titre de vapeur

   Pour un mélange liquide-vapeur ($T < T_C$) , le titre de vapeur est la masse de vapeur contenue dans l'unité de masse du mélange.

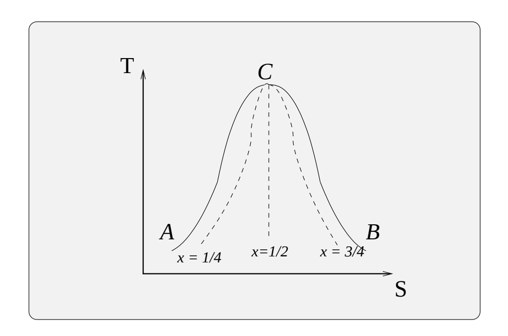


Figure 2.4 – Courbes isotitriques

Montrons que le titre de vapeur partage les cordes AB dans un rapport constant :

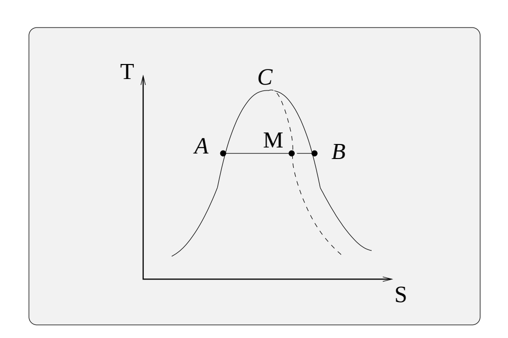


Figure 2.5 – Sous tangente

$$S_M = (1 - x)\ S_A + x\, S_B \quad \Longrightarrow \quad x = \frac{S_M - S_A}{S_B - S_A}$$

$$x = \frac{S_M - S_{liq}}{S_{vap} - S_{liq}}$$

On peut démontrer de même que :

$$x = \frac{H_M - H_{liq}}{H_{vap} - H_{liq}}$$

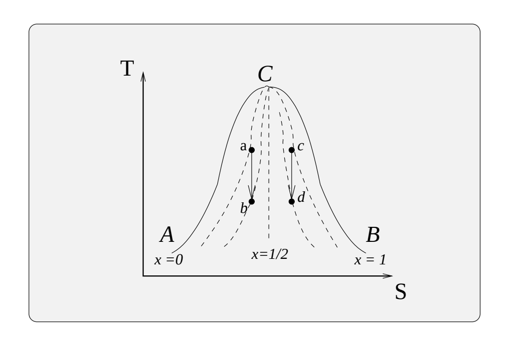


FIGURE 2.6 – Détente isentropique

Une détente isentropique, produira selon les conditions initiales ($x > \frac{1}{2}, x < \frac{1}{2}$) soit une condensation , soit une évaporation.
Si $x < \frac{1}{2}$ la détente provoque une vaporisation,

Si $x > \frac{1}{2}$ la détente provoque une condensation.

8. Courbes isoparamétriques

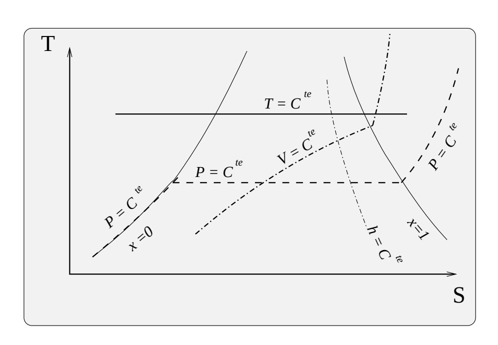


FIGURE 2.7 – Courbes isoparamétriques

– la courbe de saturation identique celle du diagramme PV,
– les isothermes horizontales,
– les isentropiques verticales,
– les isotitriques passent toutes par le point critique,
– les isochores subissent une réfraction en traversant la courbe de rosée,
– les isenthalpiques ne subissent aucune réfraction à la traversée de la courbe de saturation.

2.2 Diagramme enthalpique : diagramme des frigoristes

Ce diagramme est également appelé diagramme de Mollier des frigoristes. Il est surtout utilisé pour l'étude des cycles de réfrigération.

Diagramme $P - H$

On choisit de prendre une échelle *linéaire* des températures dans la zone liquide-vapeur .

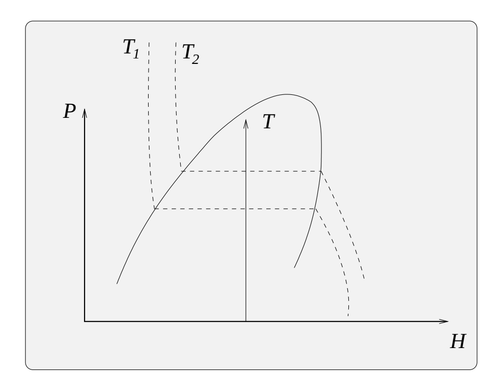


FIGURE 2.8 – Diagramme des frigoristes

Pour un gaz réel on peut écrire la relation entre la pression de vapeur saturante et la température sous la forme de l'equation de Riedel :

$$log(P) = A + \frac{B}{T} + C\,log(T) + D\,T$$

2.2.1 Diagramme enthalpique : propriétés

Courbes isoparamétriques :

Courbes isoparamétriques :
- courbe de saturation : son allure diffère, mais délimite toujours les zones liquide, liquide + vapeur, vapeur,
- les courbes isobares sont horizontales,
- les courbes isenthalpiques sont verticales,

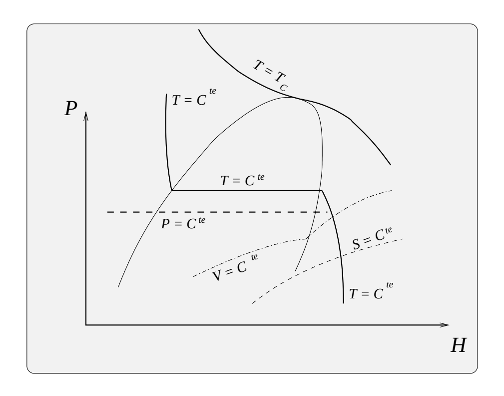


FIGURE 2.9 – Courbes isoparamétriques

- les courbes isothermes sont pratiquement verticales dans la zone liquide, horizontales dans le zone de saturation, puis descendantes dans la zone vapeur,
- les courbes isochores sont croissantes avec un point de réfraction.

Remarques :

Les fluides frigorigènes sont toujours utilisés loin du point critique, et au voisinage de la courbe de saturation. En conséquence on enlève la partie supérieure et l'on réduit la représentation de l'état liquide en changeant d'échelle.

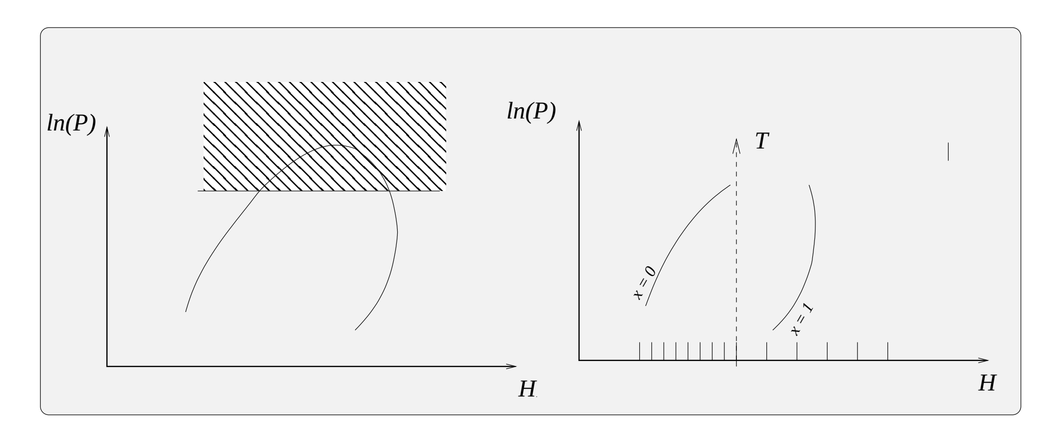
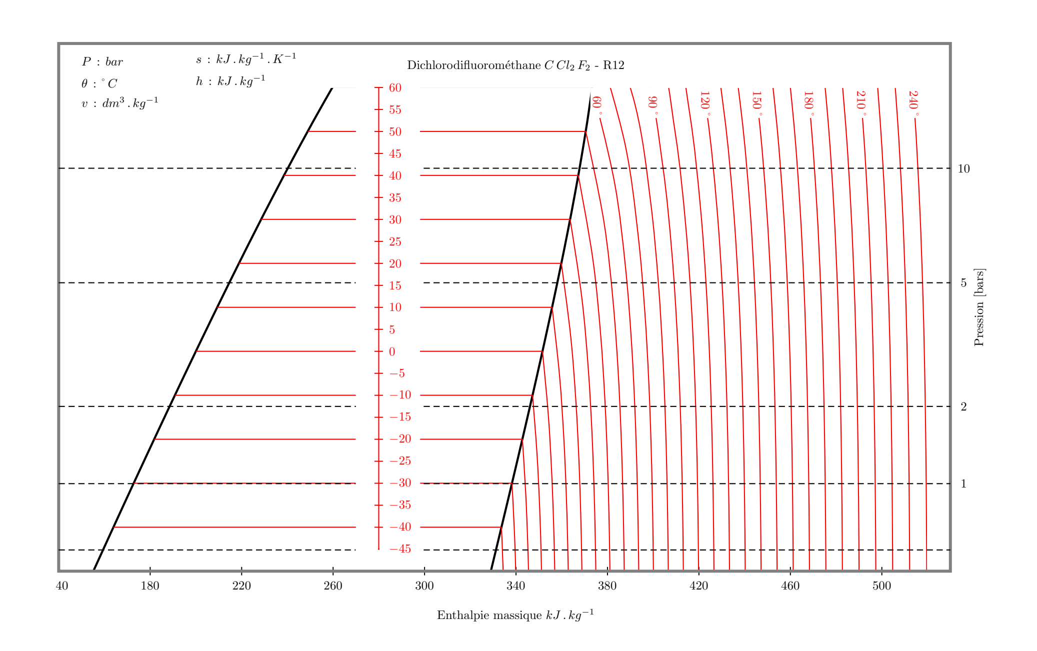
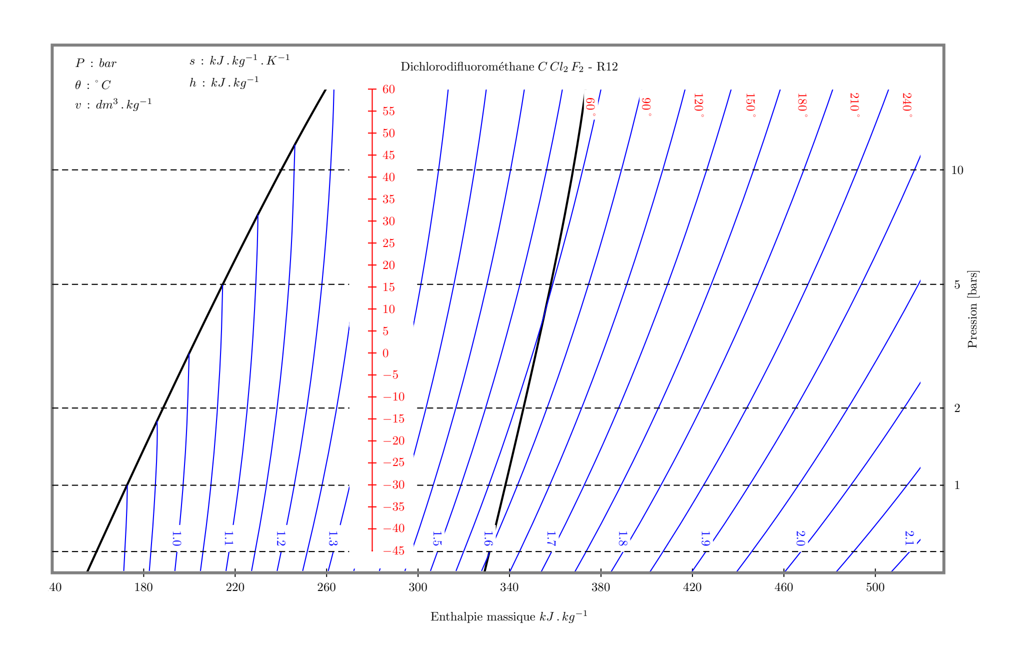


FIGURE 2.10 – Diagramme des frigoristes tronqué

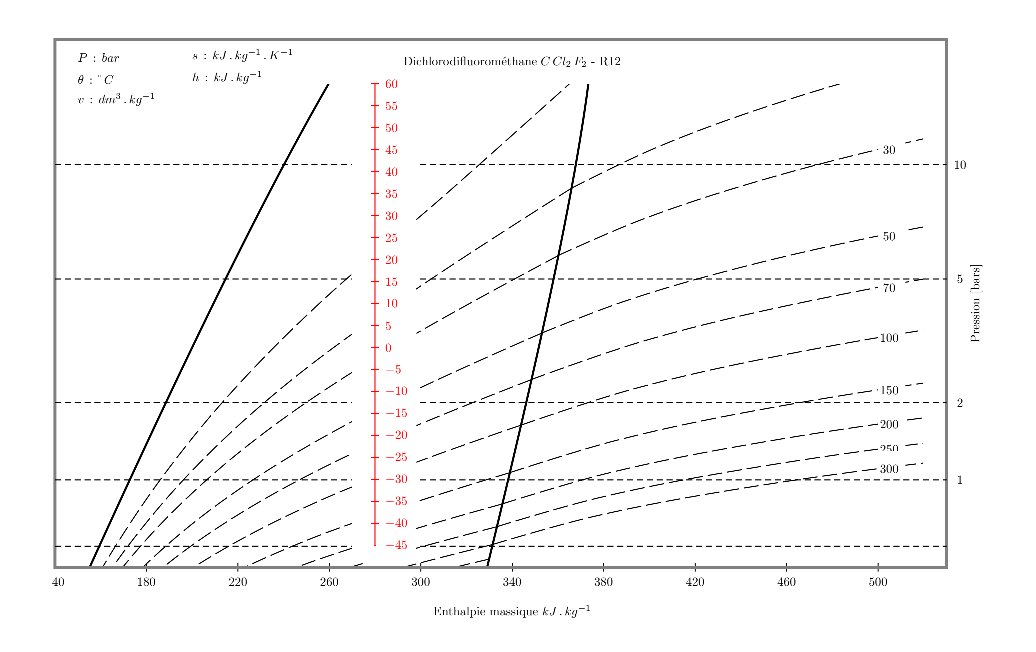
Isothermes

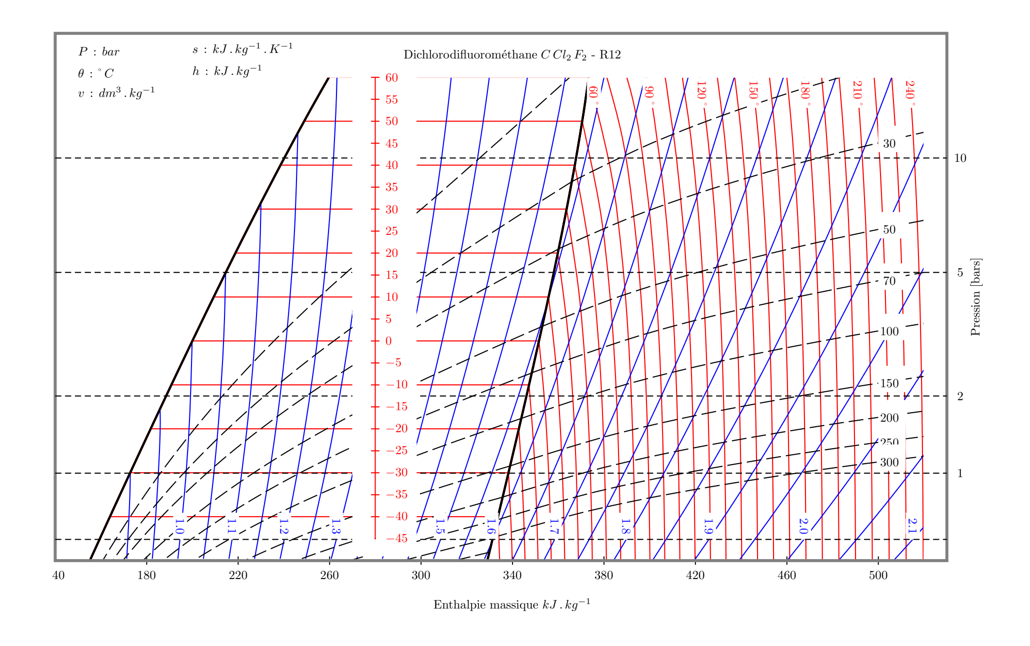


Isentropiques



Isochores





Remarques :

le premier principe s'écrit : $\Delta H = \Delta W^{mec} + \Delta Q$

En effet :

$$\delta W + \delta Q = dU$$

Le bilan énergétique du travail différencie :
- le travail mécanique δW^{mec}
- le travail des forces de pression δW^{p}

$$\delta W^{mec} + \delta W^{p} + \delta Q = dU$$

Expression de W^P

Considérons un système situé en :
- $ABCD$ à l'instant t
- $A'B'C'D'$ à l'instant $t + \Delta t$

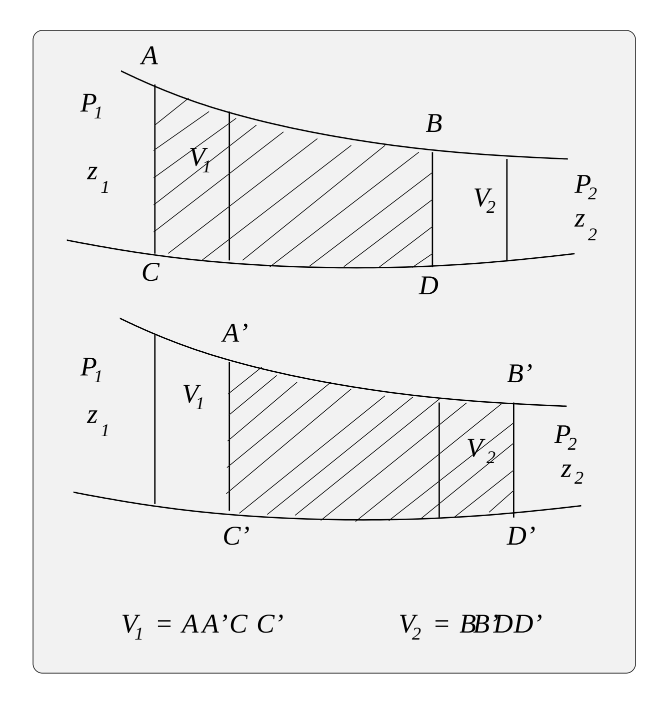


FIGURE 2.11 – Écoulement d'un gaz

La tranche $A'BC'D$ étant commune à l'état initial et à l'état final, la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final est égale à la différence d'énergie contenue dans les volumes V_1 et V_2, soit :

$$\begin{aligned}\Delta W^p &= -P_1\,[dV]_{AA'CC'} - P_2\,[dV]_{BB'DD'} \\ &= -P_1\,(0 - V_1) - P_2\,(V_2 - 0) \\ &= P_1\,V_1 - P_2\,V_2 \end{aligned} \tag{2.1}$$

$$\Delta W^p + \Delta W^{mec} + \Delta Q = \Delta U$$

$$P_1\,V_1 - P_2\,V_2 + \Delta W_{mec} + \Delta Q = \Delta U \tag{2.2}$$

$$\Delta W^{mec} + \Delta Q = \Delta H \tag{2.3}$$

$$\Delta W^{mec} + \Delta Q = \Delta H$$

Pour une transformation isentropique : $\Delta H = \Delta W^{mec}$

Si $W^{mec} = 0$ alors : $\Delta H = \Delta Q$ (échangeurs)

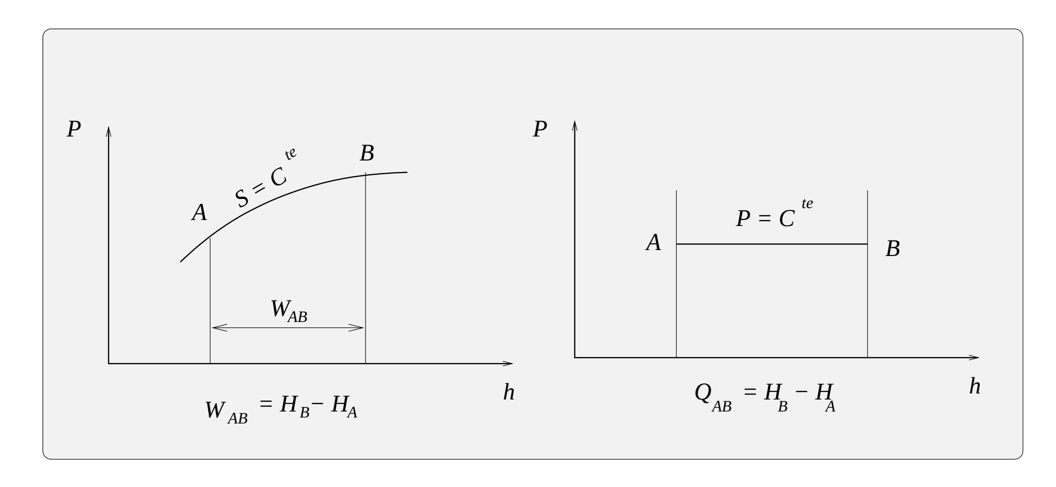


Figure 2.12 – Diagramme des frigoristes : échange des travaux

Chapitre 3

Machines à compression mécanique simple

Les machines frigorifiques à *compression mécanique simple* sont les plus répandues.

3.1 Machines frigorifiques : principe

- Le fluide frigorigène se vaporise à la température T_0 et à la pression P_0 en prélevant la quantité de chaleur q_{0m} ou Q_0 selon les unités.
- La vapeur est compressée et refoulée la pression P_k.
- Dans un deuxième échangeur la vapeur est condensée à la pression P_k et la tempértaure T_k constantes, en rejetant la chaleur q_{km} ou Q_k selon les unités.
- Le liquide est détendu de la pression P_k à la pression P_0.

3.2 Représentation du cycle frigorifique théorique

Le cycle frigorifique est composé des transformations suivantes :
– une compression polytropique (adiabatique pour le cycle théorique),
– une condensation isobare,
– une détente isenthalpique,
– une vaporisation isobare.

Cycle théorique dans le diagramme de Clapeyron

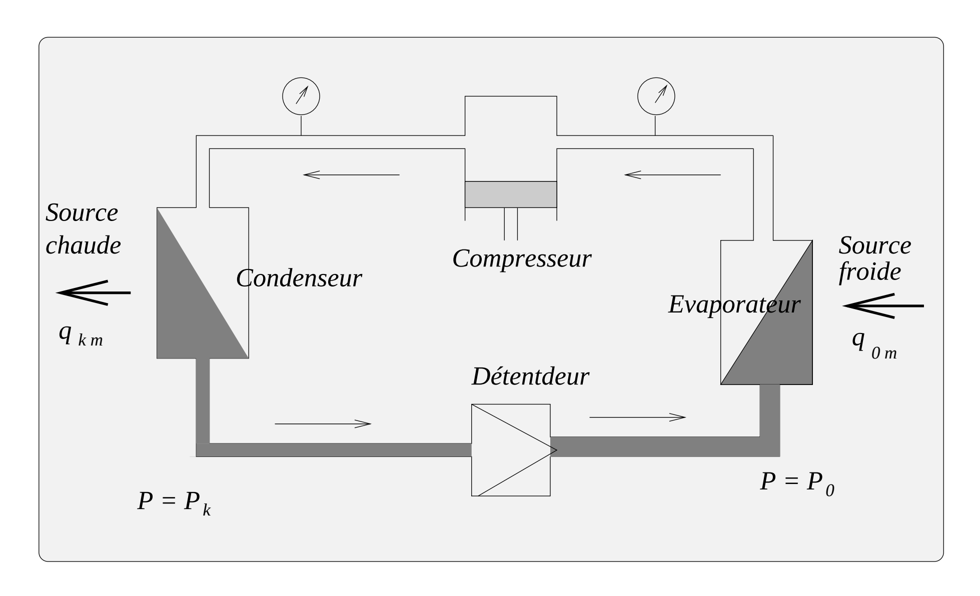


Figure 3.1 – Machine frigorifique : principe

Hypoyhèse :

La fin des changements d'état se situe exactement à la sortie des échangeurs : point A en $x = 1$ et point C en $x = 0$.

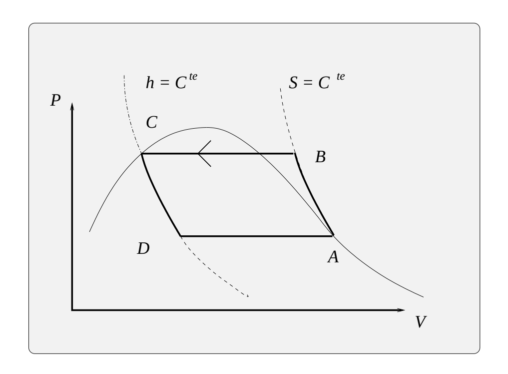


Figure 3.2 – Cycle théorique dans le diagramme Clapeyron

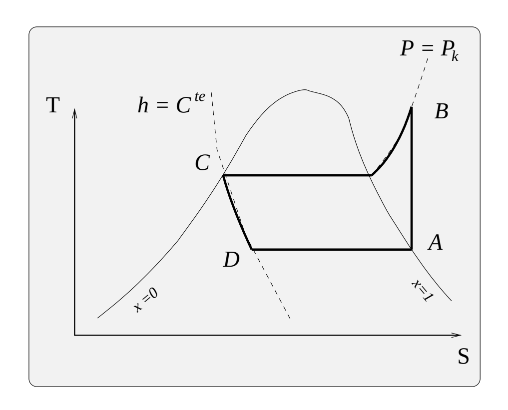


FIGURE 3.3 – Cycle théorique dans le diagramme $T - S$

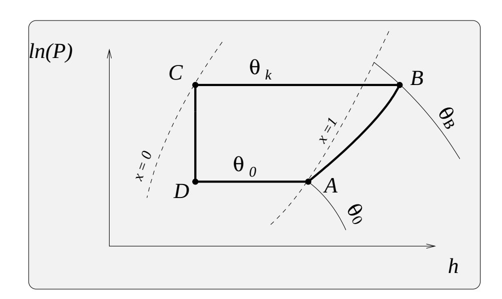


FIGURE 3.4 – Cycle théorique dans le diagramme $\ln(P) - h$

3.3 Bilan thermique du cycle

Utilisons l'expression du premier principe soit :

$$\Delta W^{mec} + \Delta Q = \Delta H$$

Soit en divisant par la masse totale du fluide :

$$\Delta w_m^{mec} + \Delta q_m = \Delta h$$

- Bilan de l'évaporateur ($w_m = 0$, car l'évaporateur ne fournit aucun travail au fluide) :

$$q_{evap} = q_{0m} = h_A - h_D \quad > 0 \tag{3.1}$$

- Bilan du compresseur : si la compression est adiabatique alors ($q_{0m} = 0$) :

$$w_{comp} = w_m = h_B - h_A \quad > 0 \tag{3.2}$$

- Bilan du condenseur ($w_m = 0$) :

$$q_{cond} = q_{km} = h_C - h_B \quad < 0 \tag{3.3}$$

- Bilan du détendeur : $w_m = 0$, $q_m = 0$

$$0 = h_D - h_C \tag{3.4}$$

En sommant membre à membre les équations : (3.1), (3.2), (3.3), (3.4) il vient :

$$w_m + q_{0m} + q_{km} = 0$$

Chapitre 4

Machines à compression étagée

Lorsque la température du milieu à refroidir devient très basse, la pression d'évaporation est faible. Le rapport de compression prend alors des valeurs élevées ce qui conduit à :

- un rendement énergétique faible,
- une température en fin de compression élevée...

On peut contourner ces inconvénients en scindant la compression en plusieurs phases, comportant un refroidissement entre les phases.

4.1 Principe de la compression biétagée

En général, la compression biétagée est nécessaire lorsque le taux de compression est supérieur à 25.

4.1.1 Principe par refroidissement dans une compression bi-étagée

- La vapeur surchauffée est compressée dans le compresseur « basse pression ».
- La vapeur est refroidie à pression constante.
- La vapeur surchauffée est compressée dans le compresseur « haute pression ».
- Le cycle se poursuit normalement ...

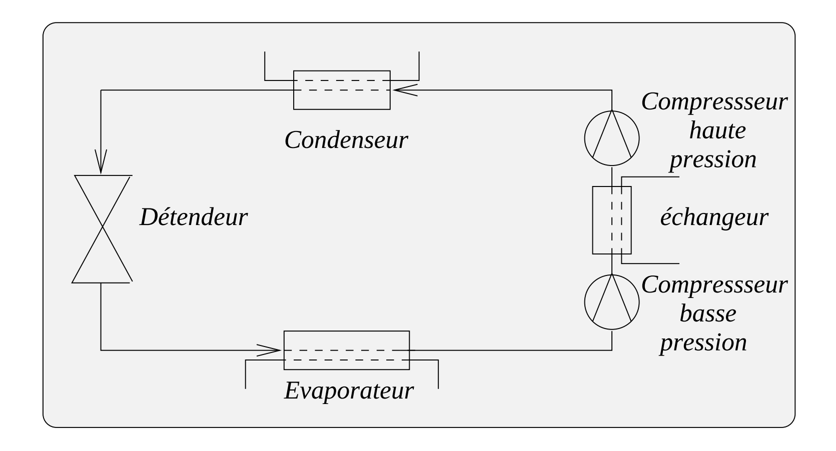


FIGURE 4.1 – Schéma de principe d'une machine à compression étagée

4.1.2 Cycle dans le diagramme entropique

A_2B_1 : compression basse
B_1B_2 : refroidissement isobare
B_2C_1 : compression haute
C_1C_2 : désurchauffe isobare
C_2C_3 : condensation isobare
C_3C_4 : sous-refroidissement isobare
C_4A_1 : détente isenthalpique
A_1A_2 : évaporation isobare

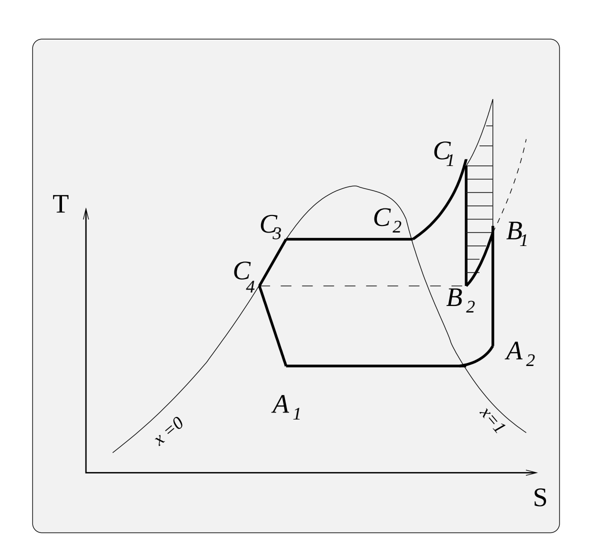


FIGURE 4.2 – cycle biétagé

Les points A_1, A_2, A_3... sont situés sur la même isobare.

4.1.3 Cycle dans le diagramme $\ln(P) - h$

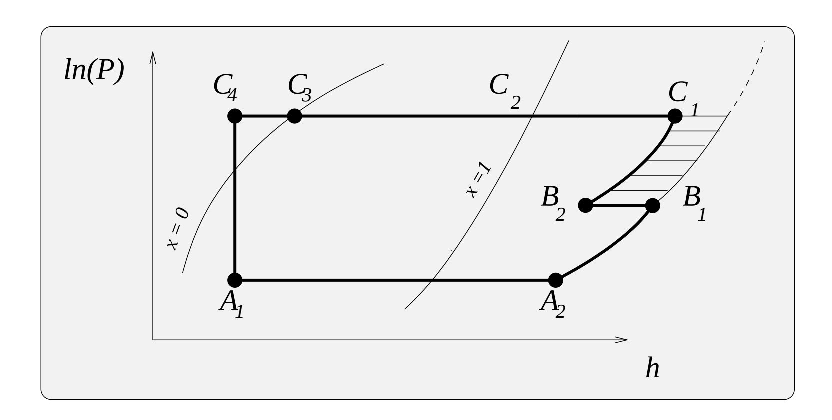


FIGURE 4.3 – cycle biétagé

4.2 Machines à injection partielle

4.2.1 Description

Au cours d'une détente isenthalpique allant jusqu'à la vaporisation partielle il y a production de froid. Ce froid servira à abaisser la température des vapeurs de l'étage basse compression et à sous-refroidir le liquide issu du condenseur.

Le liquide issu du condenseur est séparé en deux parties :

- L'une passe par un détendeur auxiliaire R_2 où elle est détendue de la pression P_k à la pression P_i. Ce mélange liquide vapeur est ensuite envoyé dans une bouteille intermédiaire où il rencontre les vapeurs issues de la compression « basse ». Or la température des vapeurs issues de R_2 est inférieure à la température des vapeurs issues de la compression « basse ». Cette portion de fluide qui ne subit pas de changement d'état, sert à refroidir les vapeurs issues de la compression du premier étage.
- L'autre partie du liquide passe dans un serpentin situé dans la partie basse de la bouteille intermédiaire afin de subir un sous-refroidissement.

Remarques :

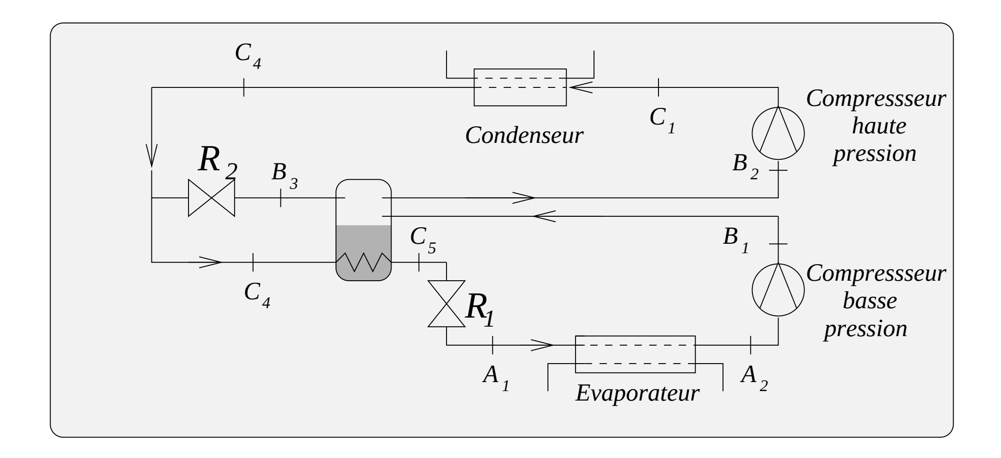


FIGURE 4.4 – Machine à injection partielle : principe

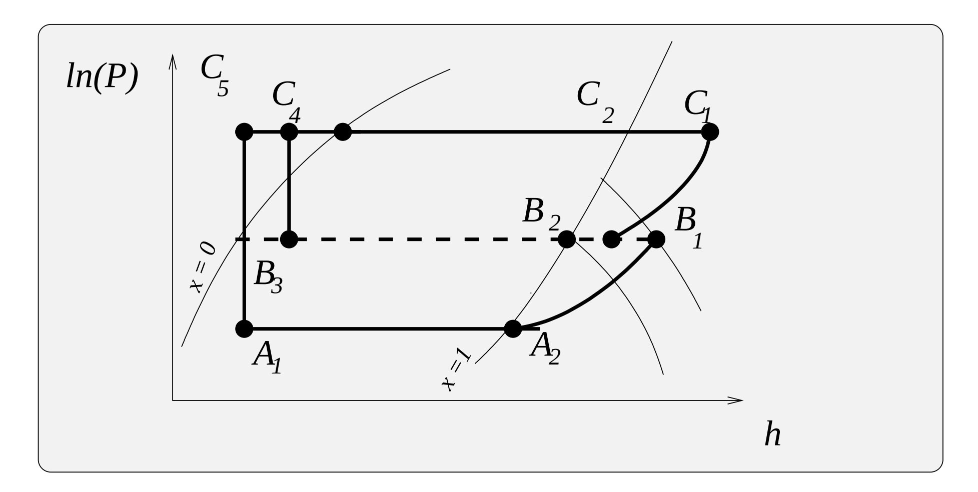


FIGURE 4.5 – cycle biétagé

1. Le débit du détendeur R_2 est déterminé de façon à ce que les vapeurs issues de B_1 soient refroidies jusqu'à la courbe de condensation.
2. La température des vapeurs issues de la compression basse (point B_1) est supérieure à la température du mélange issu du détendeur R_2. La bouteille intermédiaire provoque donc un refroidissement des vapeurs B_1B_2 et une évaporation du mélange B_3B_2.

4.2.2 Bilan enthalpique

Enthalpies entrantes dans la bouteille par unité de temps :

$$q_{mB_3}\,h_{B_3} + q_{mC_4}\,h_{C_4} + q_{mB_1}\,h_{B_1}$$

Enthalpies sortantes de la bouteille par unité de temps :

$$q_{mC_5}\,h_{C_5} + q_{mB_2}\,h_{B_2}$$

Soit :

$$q_{mB_3}\,h_{B_3} + q_{mC_4}\,h_{C_4} + q_{mB_1}\,h_{B_1} = q_{mC_5}\,h_{C_5} + q_{mB_2}\,h_{B_2} \tag{4.1}$$

On a les égalités :

$$q_{mC_4} + q_{mB_3} = q_{mC_3} = q_{mC_1} = q_{mB_2}$$

$$q_{mC_4} = q_{mC_5} = q_{mA_1} = q_{mA_2} = q_{mB_1}$$

Exprimons le débit massique q_{mB_3} à l'aide de l'équation (4.1).

L'équation (4.1) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} &q_{mB_3}h_{B_3} + q_{mA_1}h_{C_4} + q_{mA_1}h_{B_1} \\ &= q_{mA_1}h_{C_5} + (q_{mC_4} + q_{mB_3})h_{B_2} \\ &= q_{mA_1}h_{C_5} + (q_{mA_1} + q_{mB_3})h_{B_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &q_{mB_3}\,[h_{B_3} - h_{B_2}] \\ &= q_{mA_1}\,[h_{C_5} + h_{B_2} - h_{C_4} - h_{B_1}] \end{aligned} \tag{4.2}$$

$$q_{mB_3} = q_{mA_1}\frac{[h_{C_5} + h_{B_2} - h_{C_4} - h_{B_1}]}{[h_{B_3} - h_{B_2}]}$$

$$
\begin{aligned}
q_{mB_2} &= q_{mC_4} + q_{mB_3} \\
&= q_{mA_1} + q_{mA_1} \frac{[h_{C_5} + h_{B_2} - h_{C_4} - h_{B_1}]}{[h_{B_3} - h_{B_2}]} \\
&= q_{mA_1} \left[\frac{h_{C_5} - h_{B_1}}{h_{B_3} - h_{B_2}} \right] \\
&= q_{mA_1} \left[\frac{h_{A_1} - h_{B_1}}{h_{B_3} - h_{B_2}} \right]
\end{aligned}
$$

Le puissance de compression est :

$$
\begin{aligned}
P &= q_{mA_1} [h_{B_1} - h_{A_2}] + q_{mB_2} [h_{C_1} - h_{B_2}] \\
&= q_{mA_1} \left[h_{B_1} - h_{A_2} + \left[\frac{h_{A_1} - h_{B_1}}{h_{B_3} - h_{B_2}} \right] [h_{C_1} - h_{B_2}] \right]
\end{aligned}
$$

4.3 Machines à injection totale

4.3.1 Description

Si l'on souhaite utiliser la production de froid, générée lors de l'évaporation à l'étage intermédiaire B_3B_2, il faut modifier la configuration du circuit et procéder à une **injection totale** du fluide dans la bouteille intermédiaire. Dans ce type de fonctionnement la totalité du liquide est détendue dans la bouteille.

Le schéma de principe devient :

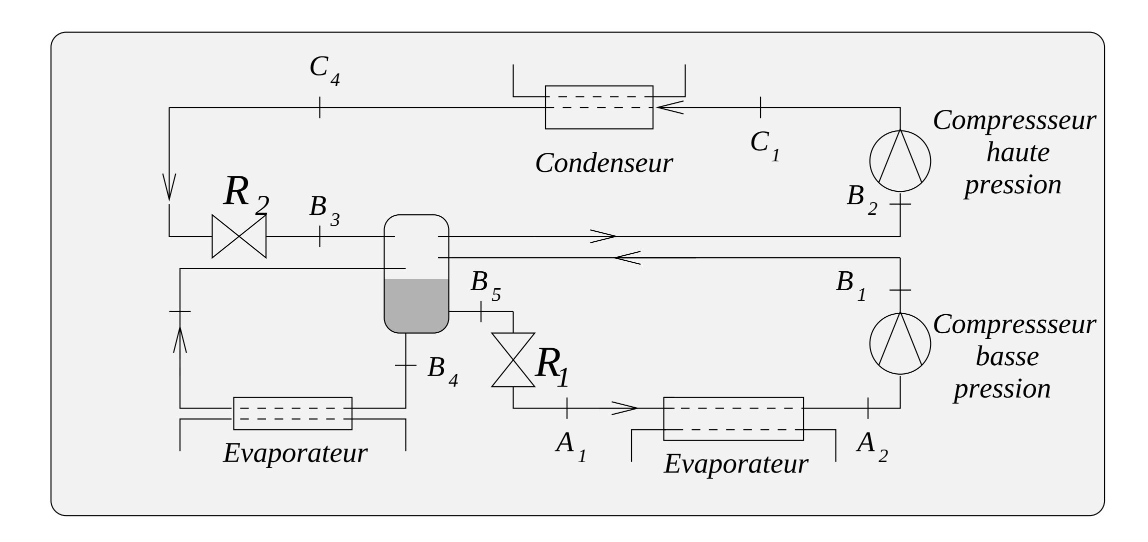


FIGURE 4.6 – Cycle à injection totale

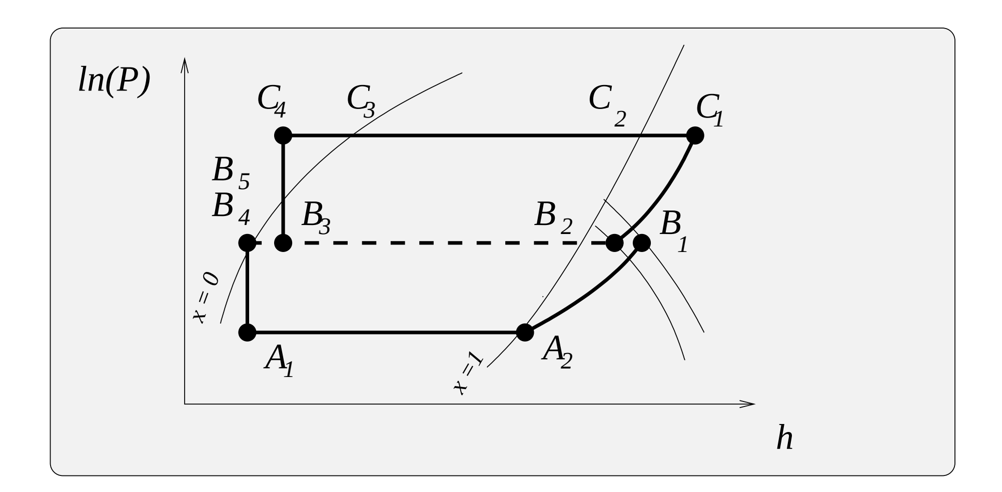


FIGURE 4.7 – Machine à injection totale : cycle

Remarques :

1. **Choix de la pression intermédiaire**

   On montre que pour obtenir le meilleur rendement, la pression intermédiaire doit être choisie de façon à avoir :

$$\frac{P_i}{P_0} = \frac{P_k}{P_i} \quad P_i = \sqrt{P_0\, P_k}$$

2. En augmentant le nombre d'étages il est possible d'abaisser la température de vaporisation du fluide, mais le volume massique du fluide augmente rapidement ce qui peut conduire à des volumes considérables. De plus en abaissant la température de vaporisation, on se rapproche du point triple, le fluide pouvant alors passer de l'état liquide à l'état solide. Les machines en ≪ **cascades** ≫ permettent d'abaisser la température de vaporisation du fluide tout en restant éloigné du point triple. Elles sont constituées de plusieurs machines frigorifiques utilisant des fluides différents, la source froide d'une machine constituant la source chaude de la machine inférieure.

4.3.2 Machines en cascades : application : liquéfaction de l'azote

Pour liquéfier l'azote, on utilise un cycle à ammoniac, qui sert à liquéfier l'éthylène , qui sert à son tour à liquéfier le méthane, puis l'azote.

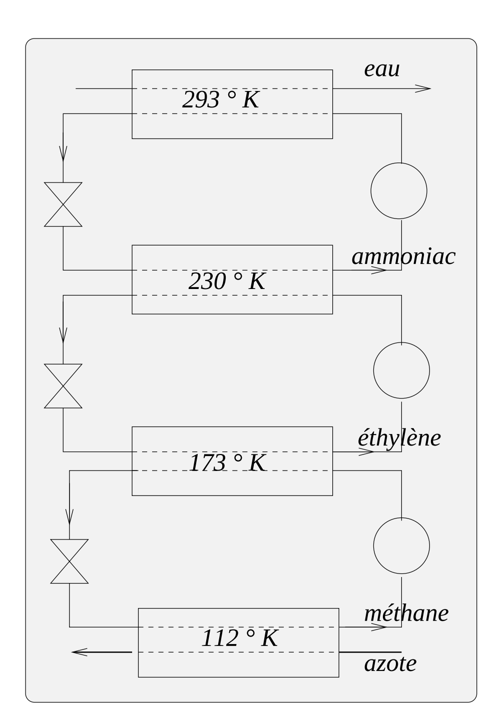


FIGURE 4.8 – Machine à cascades

Machines en cascades : remarque

La figure 4.8 ne constitue qu'une image commode car les fluides étant différents les températures de saturation sont également différentes.

Chapitre 5

Description simplifiée du rendement volumétrique

5.1 Notion de rendement volumétrique

La notion de *rendement volumétrique* apparaît dans les machines à compression volumétrique, c'est-à-dire pour l'ensemble des machines qui aspirent, compriment puis renvoient le fluide par déplacement d'un piston dans un cylindre. En adoptant une approche simplifiée, le rendement volumétrique résulte de la présence d'un espace mort. Les deux paramètres principaux caractérisant le rendement volumétrique sont alors le volume de l'espace mort et le taux de compression. Dans la pratique, le rendement volumétrique résulte de nombreuses imperfections dont les effets s'ajoutent à l'effet de l'espace mort.

5.2 Définitions

1. **Cylindrée ou volume balayé** :
   C'est le volume balayé par le piston au cours de la course d'aspiration, pendant un tour de l'arbre-manivelle.
2. **Volume mort** :
   Espace situé entre le point mort haut (PMH) du piston et le fond du cylindre.

5.3 Cycle du compresseur

Considérons le cycle d'un compresseur dans le diagramme de Clapeyron :

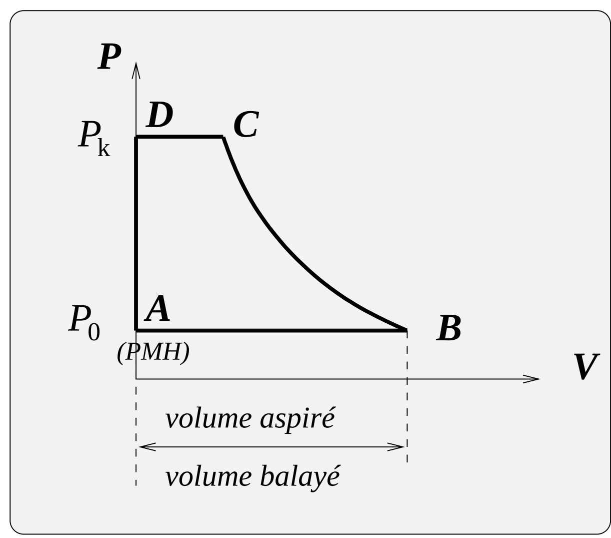
Ce cycle peut se décomposer en quatre phases :

1. $A \rightarrow B$: aspiration à la pression P_0
2. $B \rightarrow C$: compression de la pression P_0 à la pression P_1
3. $C \rightarrow D$: refoulement à la pression P_1
4. $D \rightarrow A$: détente de la pression P_1 à la pression P_0

5.4 Représentation du cycle du compresseur dans le diagramme de Clapeyron

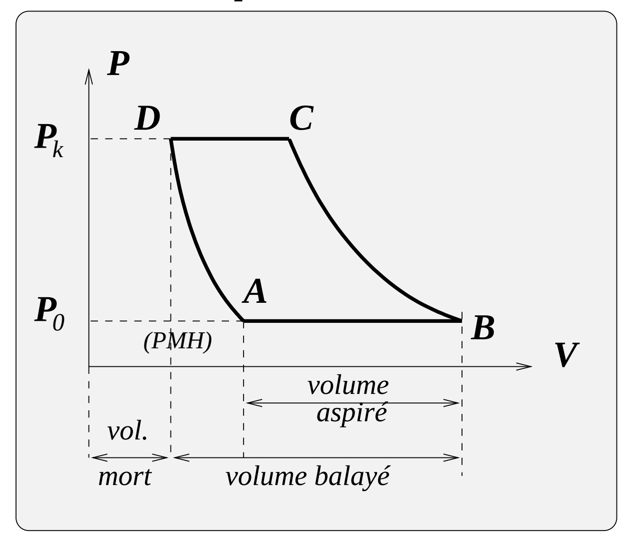
La représentation de ce cycle nécessite de distinguer deux cas ;

1. **Cas ou le volume mort est nul :**



Dans ce cas la phase d'aspiration débute dès que le piston atteint le point mort haut (ouverture de la soupape d'aspiration au PMH).
Le volume réellement aspiré correspond à la longueur AB : le volume balayé est égal au volume aspiré.

2. **Cas ou le volume mort n'est pas nul** :



Lorsque le piston amorce sa course de descente, le fluide enfermé dans le volume mort subit une détente de la pression P_2 à la pression P_1. La soupape d'admission ne s'ouvre que lorsque la pression du fluide est inférieure ou égale à la pression d'admission P_1. Il en résulte que la présence d'un volume mort retarde l'ouverture de la soupape d'admission et diminue en conséquence le volume aspiré.

5.5 Définition du rendement volumétrique

On définit le rendement volumétrique comme le rapport du volume aspiré sur le volume balayé.

$$\eta_{vol} = \frac{V_{asp.}}{V_{bal.}}$$

5.6 Expression du rendement volumétrique résultant d'un espace mort

$$\eta = \frac{V_{asp.}}{V_{bal.}} = \frac{V_B - V_A}{V_B - V_D}$$

$A \rightarrow D$ adiabatique soit : $V_A = V_D \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$, le rendement devient :

$$\eta = \frac{V_B - V_D\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}}}{V_B - V_D} = \frac{V_B - V_D\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}} + V_D - V_D}{V_B - V_D}$$

$$= \frac{V_B - V_D + V_D\left(1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}}\right)}{V_B - V_D}$$

$$= 1 + \frac{V_D}{V_B - V_D}\left(1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}}\right)$$

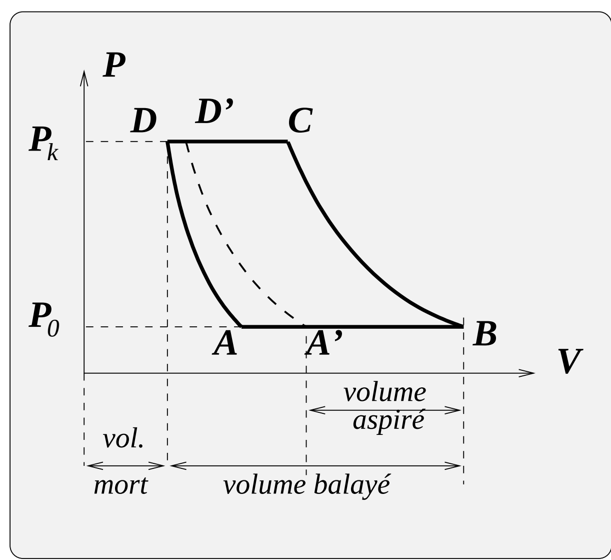
Soit en appelant : $\varepsilon = \frac{V_{mort}}{V_{bal.}} = \frac{V_{mort}}{Cyl.}$

$$\eta = 1 + \varepsilon\left(1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}}\right)$$
$$= 1 - \varepsilon\left(\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1\right) \tag{5.1}$$

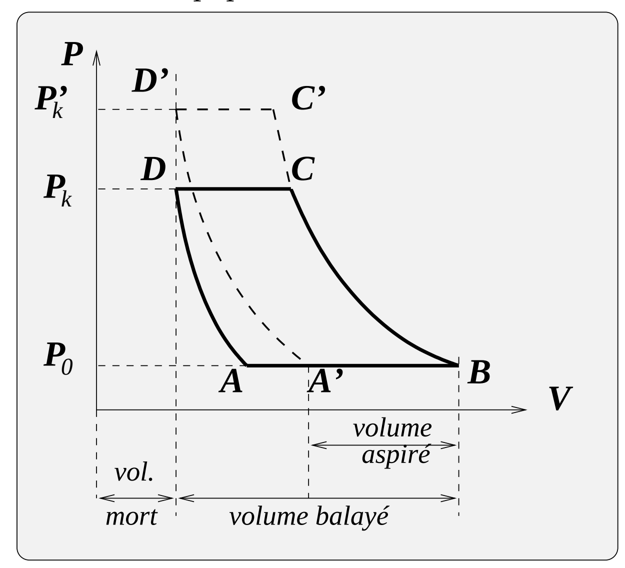
Le rendement volumétrique dépend donc deux paramètres :

$$\varepsilon = \frac{V_{mort}}{Cyl.} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{P_2}{P_1}$$

- Si le volume mort augmente, il en résulte un déplacement du point d'ouverture de la soupape d'admission, qui provoque une diminution du volume aspiré.



- si le taux de compression augmente il en résulte également un déplacement du point d'ouverture de la soupape d'admission.



5.7 Énumération des autres effets susceptibles de réduire le rendement volumétrique

Outre l'effet du volume mort, il existe de nombreux autres causes agissant sur le rendement volumétrique :

1. Pertes dues aux pertes de charge et aux échanges de chaleur...
2. Pertes dues aux effets de parois...
3. Pertes dues aux défauts d'étanchéité des segments et des clapets...

Chapitre 6

Caractéristiques des fluides frigorifiques

6.1 Fluides frigorifiques : nomenclature

On appelle *fluides frigorigènes* les composés facilement liquéfiables. Ces fluides ont pour formule générique :

$$C_x\,H_y\,F_z\,Cl_k$$

avec : $y + z + k = 2\,x + 2$

Ils s'appellent :

1. CFC : Chlorofluorocarbures (fréons) si $y = 0$
2. $HCFC$: Hydrochlorofluorocarbures si $y <> 0$
3. HFC : Hydrofluorocarbures si $k = 0$

Le nom d'un fréon est condensé dans un symbole de la forme :

$$R_{abc} = R_{(x-1)\,(y+1)\,(z)}$$

Exemples :

1.
$$R_{170}\left\{\begin{array}{ll} x-1=1 & x=2 \\ y+1=7 & y=6 \\ z=0 & \\ k=0 & \end{array}\right\} \Longrightarrow C_2H_6 \quad \text{éthane}$$

2. Si le symbole ne comporte que deux chiffres : $R_{b\,c}$, il convient de le considérer comme un nombre à trois chiffres de la forme $R_{0\,b\,c}$:

$$R_{12} \left\{ \begin{array}{ll} x - 1 = 0 & x = 1 \\ y + 1 = 1 & y = 0 \\ z = 2 & \end{array} \right\} \Longrightarrow k = 2\,x + 2 - z - y = 2$$

La formule du fréon est donc : $C\,F_2\,Cl_2$ soit le dichlorodifluorométhane.

3.
$$R_{50} \left\{ \begin{array}{ll} x - 1 = 0 & x = 1 \\ y + 1 = 5 & y = 4 \\ z = 0 & \end{array} \right\} \Longrightarrow k = 2\,x + 2 - z - y = 0$$

La formule du fréon est donc : $C\,H_4$ soit le méthane.

Cas particuliers :

– **Molécules comportant un ou plusieurs atomes de brome**

La présence de brome est signalée par la notation $R_{a\,b\,c}Br_d$ où *d est le nombre d'atomes de brome qui remplacent autant d'atomes de chlore* :

La relation liant le nombre d'atomes devient :

$$k = 2\,x + 2 - y - z - d$$

Exemple :

$$R_{1\,2\,3}Br_1 \left\{ \begin{array}{ll} x - 1 = 1 & x = 2 \\ y + 1 = 2 & y = 1 \\ z = 3 & \\ d = 1 & \end{array} \right\} \Longrightarrow k = 2\,x + 2 - y - z - d = 1$$

La formule du fréon est donc : $C_2\,H\,F_3\,Cl\,Br$ soit le monochloromonobromotrifluoroéthane.

– **Molécules cycliques**

Lorsque la lettre C précède le numéro, le composé est cyclique avec $y + z + k = 2\,x$.

Exemple :

$$R_{C\,3\,1\,8} \left\{ \begin{array}{ll} x - 1 = 3 & x = 4 \\ y + 1 = 1 & y = 0 \\ z = 8 & \end{array} \right\} \Longrightarrow k = 2\,x - y - z = 0$$

La formule du fréon est donc : $C_4\,F_8$ soit le octofluorocyclobutane.

$$\begin{array}{ccc} CF_2 & — & CF_2 \\ | & & | \\ CF_2 & — & CF_2 \end{array}$$

- **Composés organiques**
  Si le numéro commence par 6, le fluide est un composé organique, codé de façon arbitraire.

  Ex : R_{611} formiate de méthyle

- **Composés inorganiques**
  Si le composé commence par un 7, le fluide est un composé inorganique et le nombre suivant le 7 représente la masse molaire du fluide exprimée g.

  Ex : $R_{717} \longrightarrow NH_3$

  Ex : $R_{764} \longrightarrow SO_2$

6.2 Les gaz fluorés et l'environnement

Les gaz fluorés contribuent à deux effets majeurs modifiant la constitution de l'atmosphère :

1. L'effet de serre,
2. La modification de la concentration d'ozone.

	Effet de serre	Couche ozone
CFC	oui	effet très important
$HCFC$	oui	effet important
HFC	oui	non

6.2.1 L'appauvrissement de la couche d'ozone

Par brassage de l'atmosphère les chlorofluorocarbures CFC, aboutissent dans la stratosphère, où le rayonnement ultraviolet libère les atomes de chlore. Ces atomes se recombinent avec l'ozone pour former de l'oxyde de chlore et une molécule d'oxygène selon la réaction en chaîne suivante :

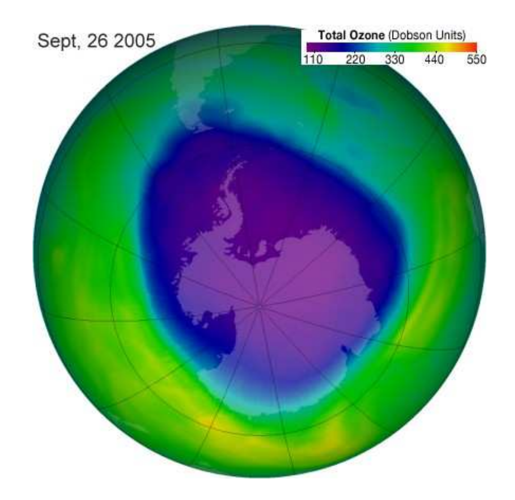
$$O_3 + Cl \longrightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

(le Cl produit par la seconde réaction est renvoyé vers la première)

On estime qu'un atome de chlore peut ainsi détruire plus de 100 000 atomes d'ozone. La production des CFC a été interdite par le protocole de Montréal (1987).

La mesure de la concentration du trou d'ozone au dessus d'un point de la surface terrestre est mesurée en unités *Dobson* (DU pour *Dobson units*) soit en moyenne 260 DU entre les tropiques. Partout ailleurs la concentration devrait être plus élevée , avec d'importantes variations saisonnières.

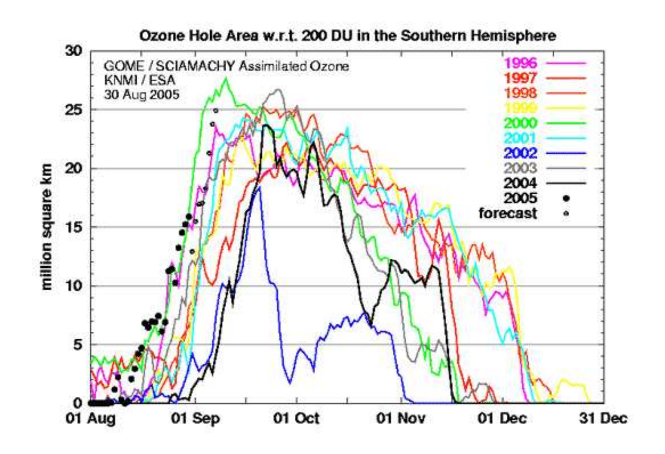
Mesure de la concentration d'ozone au dessus du pôle



Source GIEC[1]

Variations saisonnières de la concentration d'ozone en un point donné

1. Le GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) est une organisation qui a été mise en place en 1988, à la demande du G7 (groupe des 7 pays les plus riches : USA, Japon, Allemagne, France, Grande Bretagne, Canada, Italie)



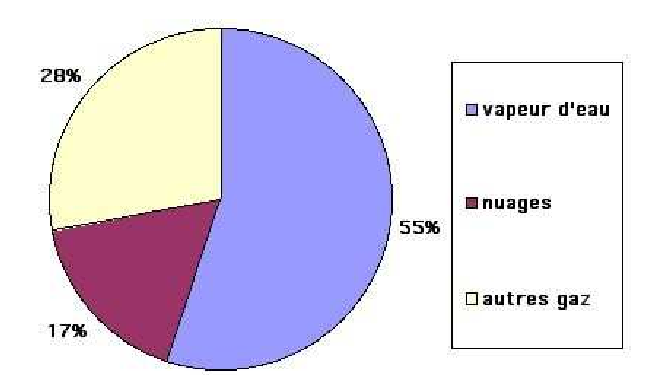
(Source GIEC)

6.2.2 Les gaz à effet de serre

On distingue :

1. **les gaz à effet de serre naturels :**
   - la vapeur d'eau (H_2O)
   - le gaz carbonique(CO_2)
   - le méthane(CH_4)
   - le protoxyde d'azote(N_2O_2)
   - l'ozone(O_3)
2. **les gaz à effet de serre industriels :**
   - les halocarbures : molécules très stables (durée de vie supérieure à des milliers d'années) qui absorbent fortement les infrarouges.

Répartition des contributions des gaz à effet de serre :



(Source GIEC)

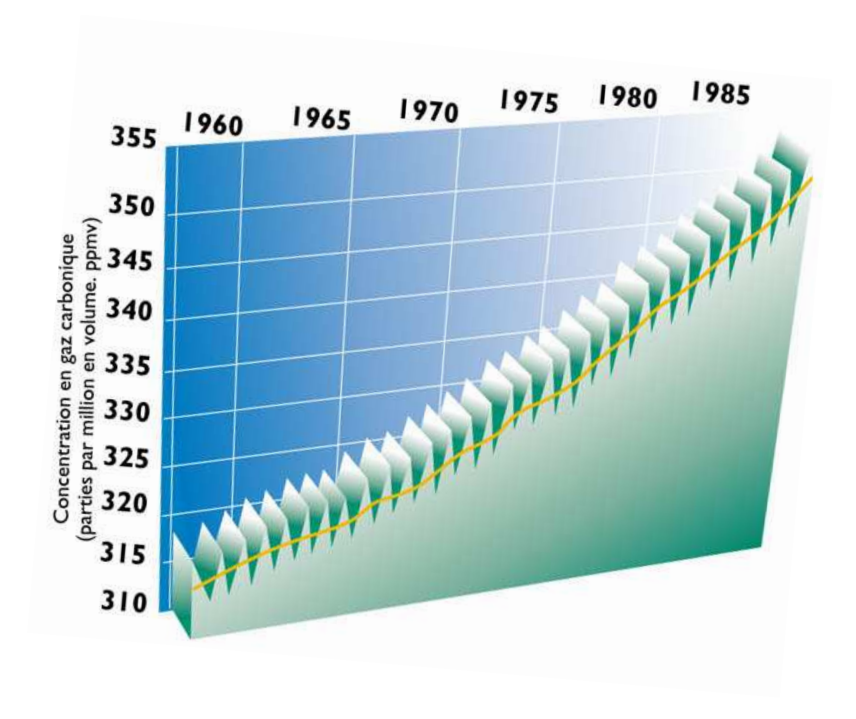
Gaz à effet de serre anthropiques

La vapeur d'eau

On considère que la teneur moyenne en vapeur d'eau dans l'ensemble de l'atmosphère n'est pas modifiée par l'activité humaine, celle-ci dépendant uniquement de cycles naturels.

Le gaz carbonique

La teneur moyenne de gaz carbonique dans l'atmosphère a considérablement évoluée au cours de la seconde moitié du XXeme siècle.



(Source GIEC)

Quantification du pouvoir de réchauffement global

Cet indice, nommé « Pouvoir de Réchauffement Global » ou (PRG), caractérise la participation d'une molécule à l'effet de serre. Il est défini par le produit de :

– la quantité du flux radiatif réfléchi,
– la durée de vie dans l'atmosphère.

Le PRG de chaque gaz est comparé à celui du CO_2 dont la durée de vie dans l'atmosphère est estimée à 100 ans et dont le PRG est fixé à l'unité.

Gaz	Formule	PRG(CO_2)sur 100 *ans*
Gaz carbonique	CO_2	1
Méthane	CH_4	23
Protoxyde d'azote	N_2O	298
Hydrofluorocarbures	$C_nH_mF_p$	140 à 11 700

(Source GIEC)

Remarque : équivalent carbone

Afin de pouvoir connaître l'équivalent de CO_2 que produirait la réalisation d'une opération quelconque, les économistes mesurent l'effet de serre en *équivalent carbone* . On considère que tout atome de carbone finira sous la forme « dégradée » CO_2.

Pour un gaz quelconque, le PRG donnant le poids équivalent de CO_2, la masse de carbone équivalente sera :

$$\begin{aligned} \textit{équivalent carbone} &= PRG \ast \text{ masse de carbone dans 1 } kg \text{ de } C0_2 \\ &= PRG \ast 0{,}273 \end{aligned}$$

- La combustion d'une tonne de carbone produit bien une tonne de carbone,
- Le rejet d'un kilogramme de CO_2 équivaut à la combustion de 273 g de carbone,
- Le rejet d'un kilogramme de CH_4 équivaut à la combustion de $6,27$ kg de carbone,
- Le rejet d'un kilogramme de CF_4 équivaut à la combustion de 1 555 kg de carbone,
- ...

Quantification du pouvoir de réchauffement global

Le $TEWI$ (Total Equivalent Warming Impact) étend à l'ensemble des activités humaines la quantification de l'impact sur le réchauffement climatique.

Pour une installation frigorifique, le $TEWI$ regroupe :

1. Les émissions directes : dues aux fuites de réfrigérants ...

2. Les émissions indirectes liées à la consommation énergétique. Lorsque la source d'énergie est la combustion d'énergie fossile (pétrole, charbon, gaz), la production de CO_2 est très élevée [2]

L'avenir ...

Plusieurs hypoyhèses sont envisagées [3] :

1. Fertilisation des océans avec des particules de Fer : cet élément favorise la photosynthèse (absorption du gaz carbonique).
2. Injection de particules de dioxyde de soufre dans la stratosphère, qui réfléchiraient une partie du rayonnement solaire... Les conséquences d'un tel effet écran ont été étudiées à suite d'éruptions solaires, provoquant des refroidissements très marqués à certains endroits du globe...

2. Selon les pays, la production de CO_2 varie sensiblement. En France, d'après EDF, 95% de l'électricité produite par EDF n'émet pas de gaz à effet de serre, ce qui place la France au 2ème rang européen (après la Suède) avec une émission de 74 g par kWh contre 874 pour la Grèce (dernier rang européen).

3. Département de géo-ingénierie de l'université de Berkekey : http ://ce.berkeley.edu/geo

Chapitre 7

Mélanges binaires

Nous étudions dans ce chapitre l'équilibre physique entre deux corps purs A et B, répartis en deux phases (liquide - vapeur).

7.1 Règle des phases :

Définitions

Phase : On appelle *phase* toute partie homogène d'un système ;
Exemples :
- Un mélange gazeux de plusieurs gaz en équilibre ne comporte qu'une phase,
- Une solution homogène de plusieurs corps dissous ne comporte qu'une phase,
- Une solution saturée deux sels en équilibre comporte trois phases.

Variance : On appelle *variance* d'un système, le nombre minimum de variables intensives nécessaires, pour définir toutes les phases du système.

Règle de Gibbs :
La variance d'un système est donnée par :

$$v = C + 2 - \varphi$$

C : nombre de constituants indépendants
φ : nombre de phases

Exemples :

1. solution saturée de sel en présence d'un excès de sel :
   soit :
   – 2 constituants : le solvant et le sel,
   – 2 phases : le solide et le liquide,
   $$v = C + 2 - \varphi = 2$$
2. mélange eau-glace :
   soit :
   – 1 constituant : l'eau,
   – 2 phases : le solide et le liquide,
   $$v = C + 2 - \varphi = 1$$

   Un système constitué d'un liquide en équilibre avec sa vapeur est totalement fixé dès lors que l'une des variables est fixée (la pression P, la température T...).

7.2 Loi de Raoult

7.2.1 Définitions préliminaires

1. **Fraction molaire en phase liquide**
   Considérons deux corps A et B en équilibre avec leur vapeur. On appelle x_A et x_B les fractions molaires en phase liquide :
   $$x_A = \frac{nb\ moles\ du\ liquide\ A}{nb\ total\ de\ moles\ liquide}$$
   $$x_B = \frac{nb\ moles\ du\ liquide\ B}{nb\ total\ de\ moles\ liquide}$$
2. **Fraction molaire en phase vapeur**
   Considérons deux corps A et B en équilibre avec leur vapeur. On appelle x'_A et x'_B les fractions molaires en phase vapeur :
   $$x'_A = \frac{nb\ moles\ de\ vapeur\ A}{nb\ total\ de\ moles\ vapeur}$$
   $$x'_B = \frac{nb\ moles\ du\ vapeur\ B}{nb\ total\ de\ moles\ vapeur}$$

3. **Pression partielle :**
   La pression partielle d'un gaz A est la pression qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul le volume total.
4. **Pression de vapeur saturante :**
   La pression de vapeur saturante est la pression maximale atteinte par une vapeur en équilibre avec sa phase liquide. La pression de vapeur saturante dépend de la température.
5. **Relations entre les fractions molaires et les pressions partielles**
   Pour un mélange binaire :
   $P_A + P_B = P \quad , \quad x'_A = \dfrac{P_A}{P} \quad , \quad x'_B = \dfrac{P_B}{P}$

   $x'_A + x'_B = 1$

7.2.2 Loi de Raoult

Pour une solution en équilibre avec sa vapeur, **la pression partielle de vapeur est proportionnelle à la pression de vapeur saturante et à la fraction molaire en phase liquide.**

$$P_i = x_i\, P_i^0$$

P_i	: pression partielle de vapeur
P_i^0	: pression de vapeur saturante
x_i	: fraction molaire en phase liquide

1. Si le corps A est seul(corps pur)

   $$x_A = 1 \qquad x_B = 0$$

   $$P_A = P_A^0$$

   L'équilibre liquide-vapeur impose que la pression de vapeur soit égale à la pression de vapeur saturante.
2. Soit un mélange binaire (corps A et B) en équilibre avec sa vapeur :

   $$P_A = P_A^0 x_A$$

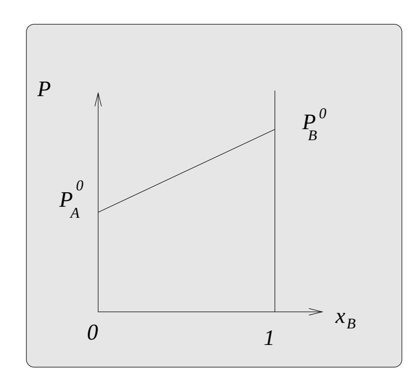
   $$P_B = P_B^0 x_B$$

$$x_A + x_B = 1$$

Déterminons la pression totale en fonction de l'une des fractions molaires en phase liquide :

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_B = P_A^0 (1 - x_B) + P_B^0 x_B \\ &= P_A^0 + x_B \left(P_B^0 - P_A^0\right) \end{aligned}$$

La pression totale P est donc une fonction linéaire de la fraction molaire x_B



Déterminons la pression totale en fonction de la fraction molaire en phase vapeur x'_B :

$$P_B = x'_B P \quad , \quad P_B = x_B P_B^0$$

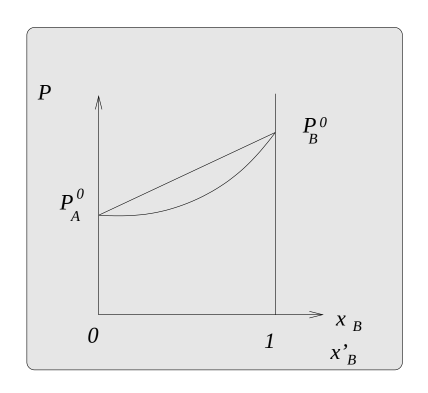
Soit :

$$P = \frac{P_B}{x'_B} = \frac{x_B P_B^0}{x'_B}$$

soit en remplaçant par : $x_B = \dfrac{P - P_A^0}{P_B^0 - P_A^0}$

$$P = \frac{P_A^0 \; P_B^0}{P_B^0 - x'_B \left(P_B^0 - P_A^0\right)}$$

Traçons sur le même graphique la pression totale P en fonction de x_B et x'_B :



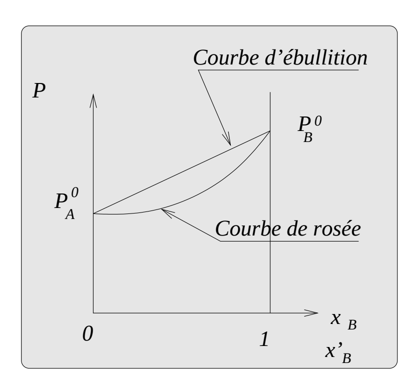
Remarque 1 :

La courbe $P = f(x_B)$ se nomme la courbe d'ébullition, la courbe $P = f(x'_B)$ se nomme la courbe de rosée. Ces deux courbes divisent le plan en trois domaines :

(a) au dessus de la courbe d'ébullition, se situe la phase liquide,

(b) au dessous de la courbe de rosée se situe la phase vapeur,

(c) entre les deux courbes, se situe le lieu d'équilibre liquide-vapeur.

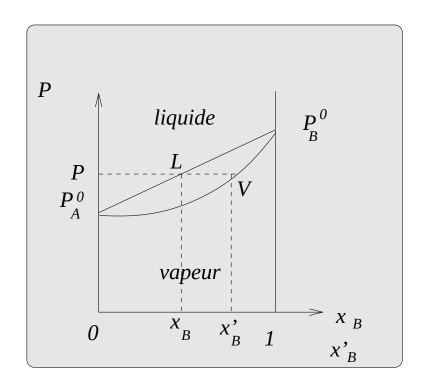


Remarque 2 :

La pression d'équilibre d'un mélange liquide vapeur est toujours comprise entre les pressions de vapeur saturante P_A^0 etP_B^0. Cette pression d'équilibre coupe les courbes d'ébullition et de rosée en deux points L et V :

– le point L indique la composition de la phase liquide,

– le point V indique la composition de la phase vapeur.



Remarque 3 :

Quel est le constituant le plus volatil ?

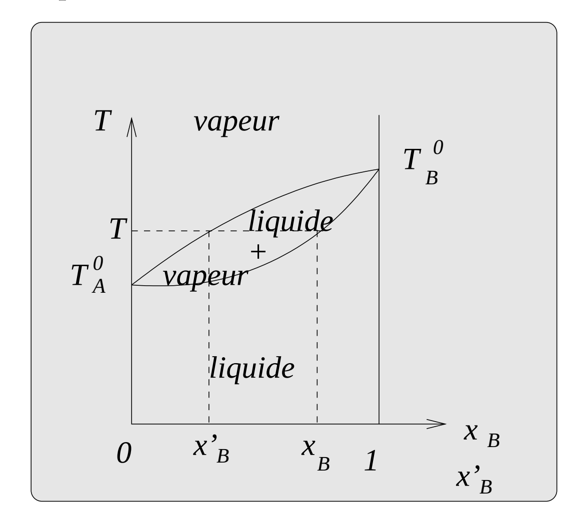
Supposons que la pression diminue. x_B tend vers 0 avant x'_B : le constituant (B) s'est donc entièrement volatilisé. Le constituant (B) est donc plus volatil que le constituant (A).

La phase vapeur est plus riche que la phase liquide pour le constituant le plus volatil.

Remarque 4 :

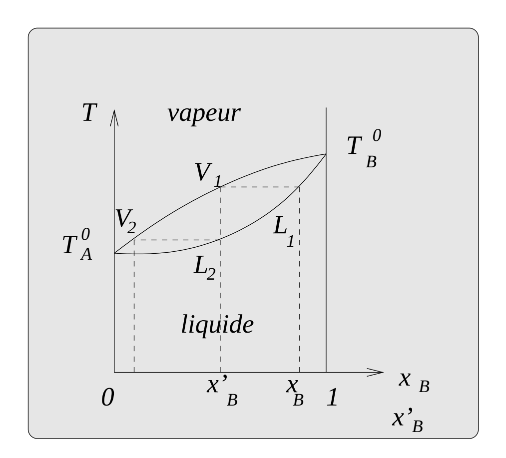
Le système binaire en équilibre avec sa vapeur étant biphasé, on peut également étudier l'équilibre en fonction du couple de variables (T, x_B). On obtient des diagrammes binaires ayant la même allure :

Soient T_A^0 et T_B^0 les températures d'ébullition des constituants A et B le diagramme d'équilibre devient :



7.2.3 Évolution de l'équilibre en fonction de la température : application à la distillation

Considérons un liquide binaire, de composition initiale x_B à la température T_1 avec $T_1 < T_A^0$ et $T_1 < T_B^0$. Par chauffage le point représentatif atteint le point (L_1) de composition x_B où le liquide entre en ébullition. La phase vapeur en équilibre avec le liquide aura la concentration du point (V_1).



Conclusion :
Le liquide s'est appauvri en constituant B (le plus volatil $T_B^0 > T_A^0$) et donc enrichi pour le constituant (A) le moins volatil).

En portant à nouveau à ébullition le nouveau liquide on peut éliminer l'un des constituants.

Chapitre 8

Machines à absorption liquide

Les machines frigorifiques à absorption liquide fonctionnent grâce à la faculté de certains liquides (constituant A) d'absorber et de désorber une vapeur (constituant B). Le mélange des corps A et B se nomme *mélange binaire*.

Le constituant A est nommé « absorbant », tandis que le constituant B très volatil est le fluide frigorigène.

Deux couples sont principalement utilisés :

1. Eau+Bromure de Lithium ($H_20/LiBr$), l'eau étant le fluide frigorigène,
2. Ammoniac+Eau (NH_3)

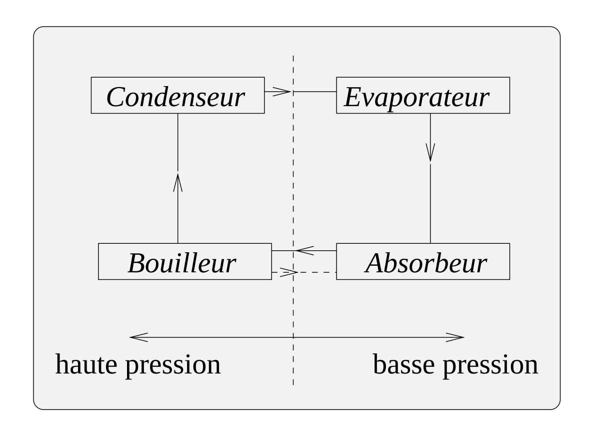
8.1 Schéma de principe

Le schéma de principe des machines frigorifiques à absorption est le même que celui des machines à compression mécanique :

- vaporisation à basse température,
- condensation à haute température.

La machine est constituée de 4 éléments :

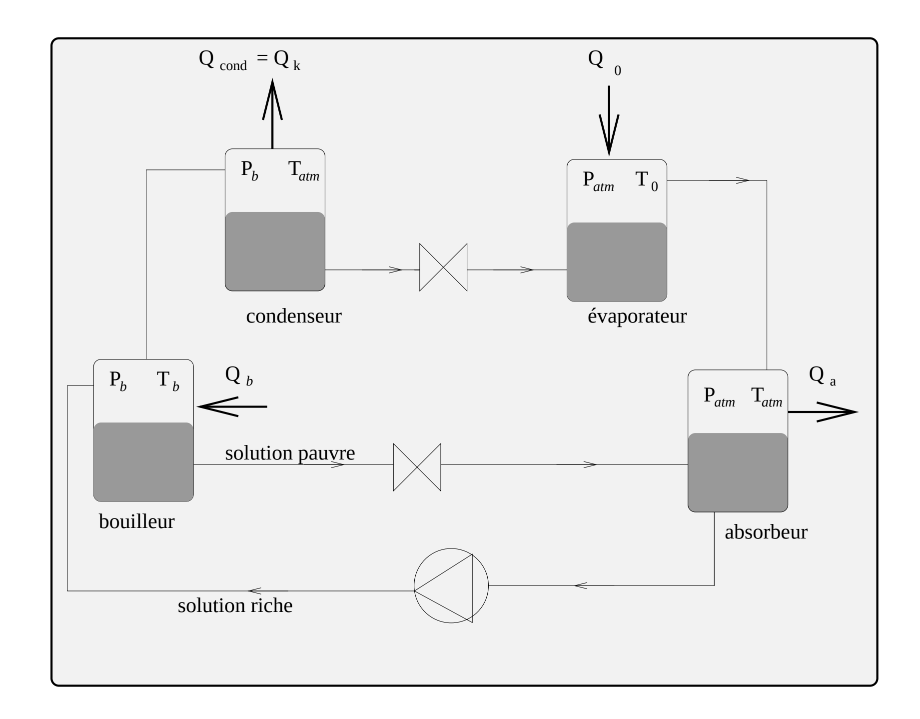
1 :	Condenseur	3 :	Bouilleur
2 :	Evaporateur	4 :	Absorbeur



8.2 Fonctionnement

- **Le bouilleur :** la solution reçoit la quantité de chaleur Q_b ce qui provoque la vaporisation de la solution eau-ammoniac. L'ammoniac s'évapore et le titre d'ammoniac liquide diminue.
- **Le condenseur :** l'ammoniac gazeux se condense à la température T_{atm} et la pression P_b.
- **L'évaporateur :** après avoir été détendu (pression P_{atm}) l'ammoniac se détend dans l'évaporateur en absorbant la quantité de chaleur Q_0.
- **L'absorbeur :** les vapeurs issues de l'évaporateur sont acheminées vers l'absorbeur ou elles rencontrent la solution pauvre eau-ammoniac issue du bouilleur après avoir été détendue. L'absorption des vapeurs dégage une quantité de chaleur Q_A (réaction exothermique).

La solution enrichie est pompée vers le bouilleur.



8.3 Cycle d'Oldham

Le diagramme d'Oldham $(\ln(P), -1/T)$, permet de visualiser simultanément : la pression P, la température T, et la fraction molaire en phase liquide. Dans ce diagramme **les courbes isotitriques sont des droites**.

Points caractéristiques[1] **:** le système étant bivariant, il est totalement défini en fixant la température et la pression

Solution = liquide H_20 à 100 % :
$t = 100\,^\circ\mathrm{C} \Longrightarrow P = 1\ atm$

$t = 140\,^\circ\mathrm{C} \Longrightarrow P = 3,84\ atm$

Solution = liquide NH_3 à 100 % :
$t = -33\,^\circ\mathrm{C} \Longrightarrow P = 1,03\ atm$

---

1. Sources :
   1. www.thermexcel.com/french/tables/eau_boui.htm
   2. Propriétés thermodynamiques et physiques de l'ammoniac - Institut International du froid.

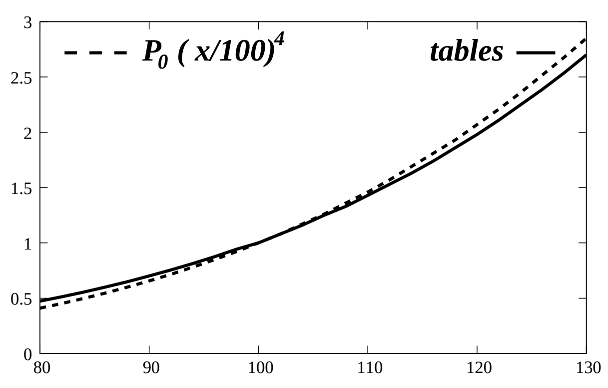
$t = 25\,^\circ\mathrm{C} \Longrightarrow P = 10,3\ atm$

Remarque :

La pression de vapeur saturante de l'eau peut se lire dans les tables ou être déduite à l'aide de la formule de Duperray au voisinage de $t = 100\ ^\circ C$ soit

$$P_{sat} = P_0 \left(\frac{t}{100}\right)^4$$

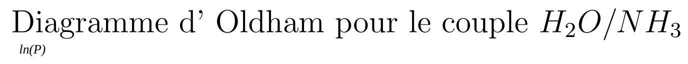
Pression de vapeur saturante

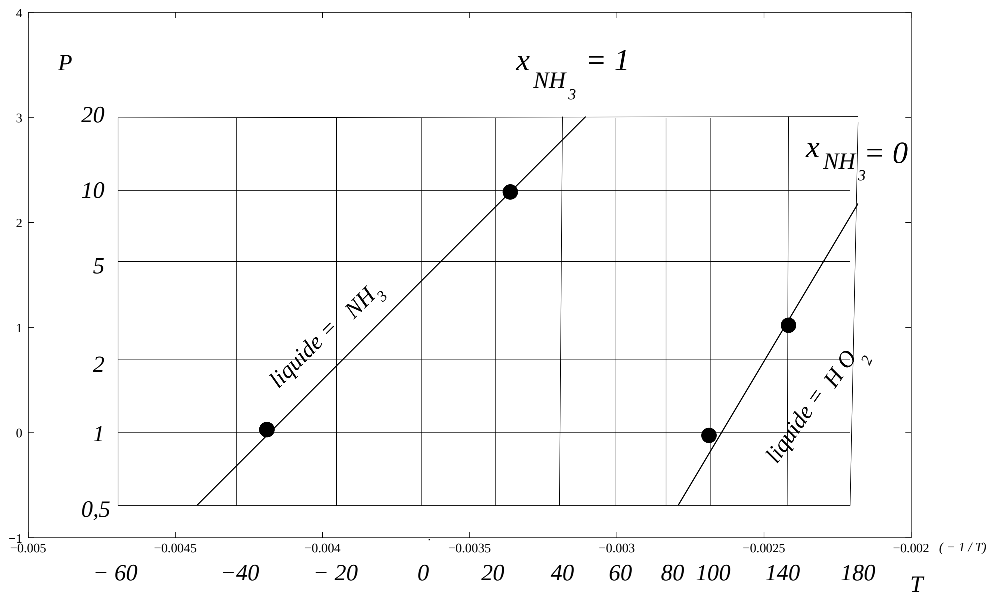


Pression de vapeur saturante (tables "Thermexcel")

$t\ ^\circ C$	$P_{sat}\ [Pa]$
0	611
5	872
10	1 227
15	1 704
20	2 337
25	3 166
30	4 242
35	5 622
40	7 375
45	9 582
50	12 335
55	15 740
60	19 919
65	25 008
70	31 161

$t\ ^\circ C$	$P_{sat}\ [Pa]$
75	38 548
80	47 359
85	57 803
90	70 108
95	84 525
100	101 325
100	101 325
105	120 800
110	143 300
115	169 100
120	198 500
125	232 100
130	270 100
135	313 300
140	361 400


Diagramme d' Oldham pour le couple H_2O/NH_3



Construction des droites isotitriques :

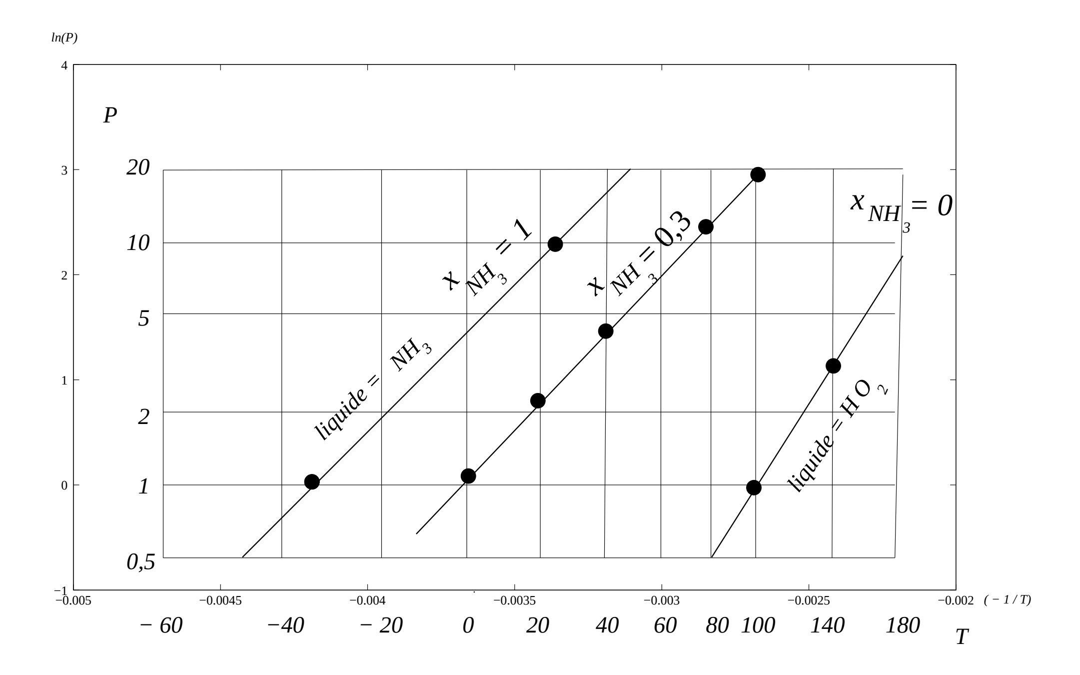
Exemple : construisons la droite

$$x_{NH_3} = 0,3$$

$P_{H_2O} = x_{H_2O} P^0_{H_2O} = (1 - x_{NH_3})\, P^0_{H_2O}$

$P_{NH_3} = x_{NH_3} P^0_{NH_3}$

t ($^\circ C$)	0	20	40	80	100
$P^0_{H_2O}$ (atm)	$0,006$	$0,023$	$0,073$	$0,473$	1
P_{H_2O} (atm)	$0,004$	$0,016$	$0,051$	$0,331$	$0,7$
$P^0_{NH_3}$ (atm)	$4,29$	$8,57$	$15,54$	$41,3$	$62,5$
P_{NH_3} (atm)	$1,29$	$2,57$	$4,66$	$12,4$	$18,8$
P (atm)	$1,29$	$2,59$	$4,71$	$12,7$	$19,5$



$x_{NH_3} = 0,1$

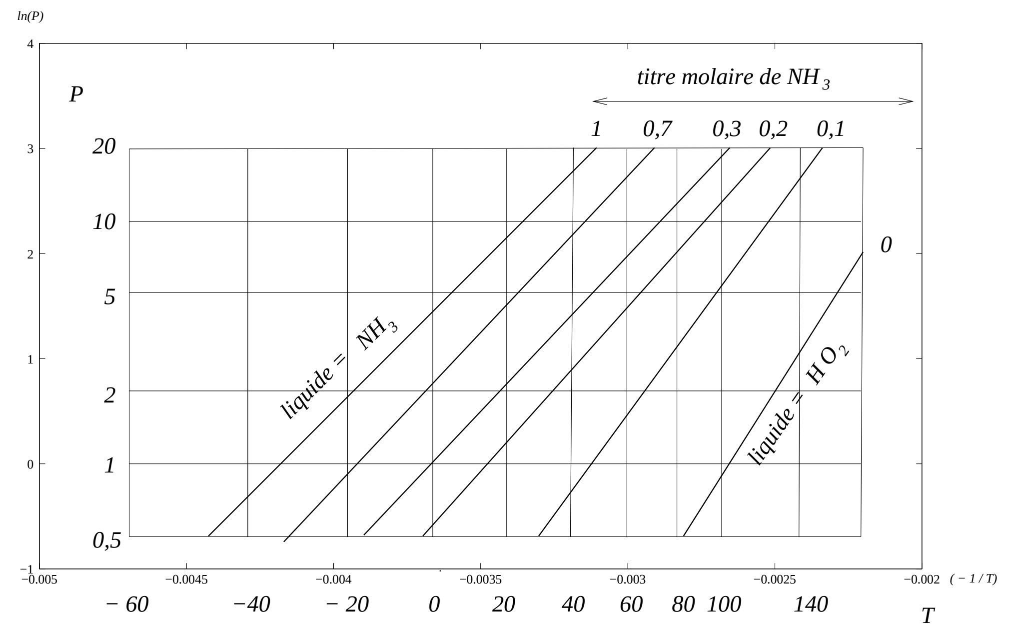
t ($^\circ C$)	0	20	40	80	100
$P^0_{H_2O}$ (atm)	$0,006$	$0,023$	$0,073$	$0,473$	1
P_{H_2O} (atm)	$0,005$	$0,021$	$0,066$	$0,426$	$0,9$
$P^0_{NH_3}$ (atm)	$4,29$	$8,57$	$15,54$	$41,3$	$62,5$
P_{NH_3} (atm)	$0,429$	$0,857$	$1,55$	$4,14$	$6,25$
P (atm)	$0,434$	$0,878$	$1,62$	$4,57$	$7,15$

$x_{NH_3} = 0,7$

t ($^\circ C$)	0	20	40	80	100
$P^0_{H_2O}$ (atm)	$0,006$	$0,023$	$0,073$	$0,473$	1
P_{H_2O} (atm)	$0,001$	$0,007$	$0,022$	$0,142$	$0,300$
$P^0_{NH_3}$ (atm)	$4,29$	$8,57$	$15,54$	$41,3$	$62,5$
P_{NH_3} (atm)	$3,00$	$6,01$	$10,9$	$29,0$	$43,8$
P (atm)	$3,00$	$6,01$	$10,9$	$29,1$	$44,1$

$x_{NH_3} = 0,2$

t ($^\circ C$)	0	20	40	80	100
$P^0_{H_2O}$ (atm)	$0,006$	$0,023$	$0,073$	$0,473$	1
P_{H_2O} (atm)	$0,004$	$0,018$	$0,059$	$0,379$	$0,8$
$P^0_{NH_3}$ (atm)	$4,29$	$8,57$	$15,54$	$41,3$	$62,5$
P_{NH_3} (atm)	$0,858$	$1,71$	$3,11$	$8,28$	$12,5$
P (atm)	$0,863$	$1,73$	$3,17$	$8,66$	$1,33$



Traçons le cycle pour le couple H_2O/NH_3 dans le diagramme d'Oldham. Ce cycle fonctionne avec trois sources de chaleur :

1. la source froide ou le froid est produit (température de l'évaporateur : T_0) ;
2. la source chaude d'où vient l'énergie thermique (température du bouilleur : T_b) ;
3. une source dont la température intermédiaire permet le rejet thermique (température de l'atmosphère T_{atm}).

8.4 Calcul des coordonnées des points du cycle

Hypothèses de départ :

	$\theta\,^\circ C$	$P\,bars$
Bouilleur	$t_b = 130\,^\circ C$	$P_b = 10\ atm$
Condenseur	$t_{atm} = 25\,^\circ C$	$P_{cond} = P_b$
Evaporateur	$t_0 = -33\,^\circ C$	$P_{eva} = P_{atm} = 1\ atm$
Absorbeur	$t_{abs} = t_{atm} = 25\,^\circ C$	$P_{abs} = P_{atm} = 1\ atm$

1. **Bouilleur**
   $P = 10\ atm$ et $t_b = 130\,^\circ C$

   $P^0_{H_2O} = 2,70\ atm$

   $P^0_{NH_3} = 108\ atm$

   $$\left.\begin{array}{l} P_{H_2O} = x_{H_2O}\,P^0_{H_2O} \\ P_{NH_3} = x_{NH_3}\,P^0_{NH_3} \\ P = P_{H_2O} + P_{NH_3} \end{array}\right\} \Longrightarrow \left\{ x_{H_2O} = \frac{P - P^0_{NH_3}}{P^0_{H_2O} - P^0_{NH_3}} \right.$$

   $x_{H_2O} = 0,9306 \qquad x_{NH_3} = 6,93\,10^{-2}$

   $P_{H_2O} = 2,51\ atm \qquad P_{NH_3} = 7,48\ atm$

   $x'_{H_2O} = 0,251 \qquad x'_{NH_3} = 0,748$

2. **Condenseur**
   $P = 10\ atm$ et $t_{cond} = 25\,^\circ C$

   $P^0_{H_2O} = 3,16\,10^{-2}\ atm$

   $P^0_{NH_3} = 10,03\ atm$

   $$\left.\begin{array}{l} P_{H_2O} = x_{H_2O}\,P^0_{H_2O} \\ P_{NH_3} = x_{NH_3}\,P^0_{NH_3} \\ P = P_{H_2O} + P_{NH_3} \end{array}\right\} \Longrightarrow \left\{ x_{H_2O} = \frac{P - P^0_{NH_3}}{P^0_{H_2O} - P^0_{NH_3}} \right.$$

   $x_{H_2O} \simeq 3\,10^{-3} \qquad x_{NH_3} = 0,9969 \simeq 1$

   $P_{H_2O} \simeq 0\ atm \qquad P_{NH_3} = 10\ atm$

   $x'_{H_2O} \simeq 0 \qquad x'_{NH_3} = 1$

3. **Évaporateur**

   S'il y avait de l'eau celle-ci serait congelée.

   $P = 1\ atm$ et $t_{evap.} = -33\,^\circ C$

   NH_3 pur

   $x_{NH_3} = x'_{NH_3} = 1$

4. **Absorbeur**

   $P = 1\ atm$ et $t_{abs} = 25\,^\circ C$

   $P^0_{H_2O} = 3,16\,10^{-2}\ atm$

   $P^0_{NH_3} = 10,03\ atm$

$$\left.\begin{array}{l} P_{H_2O} = x_{H_2O}\, P^0_{H_2O} \\ P_{NH_3} = x_{NH_3}\, P^0_{NH_3} \\ P = P_{H_2O} + P_{NH_3} \end{array}\right\} \Longrightarrow \left\{ x_{H_2O} = \frac{P - P^0_{NH_3}}{P^0_{H_2O} - P^0_{NH_3}} \right.$$

   $x_{H_2O} = 0,902 \qquad x_{NH_3} = 0,0971$

   $P_{H_2O} = 2,85\,10^{-2}\ atm \qquad P_{NH_3} = 0,971\ atm$

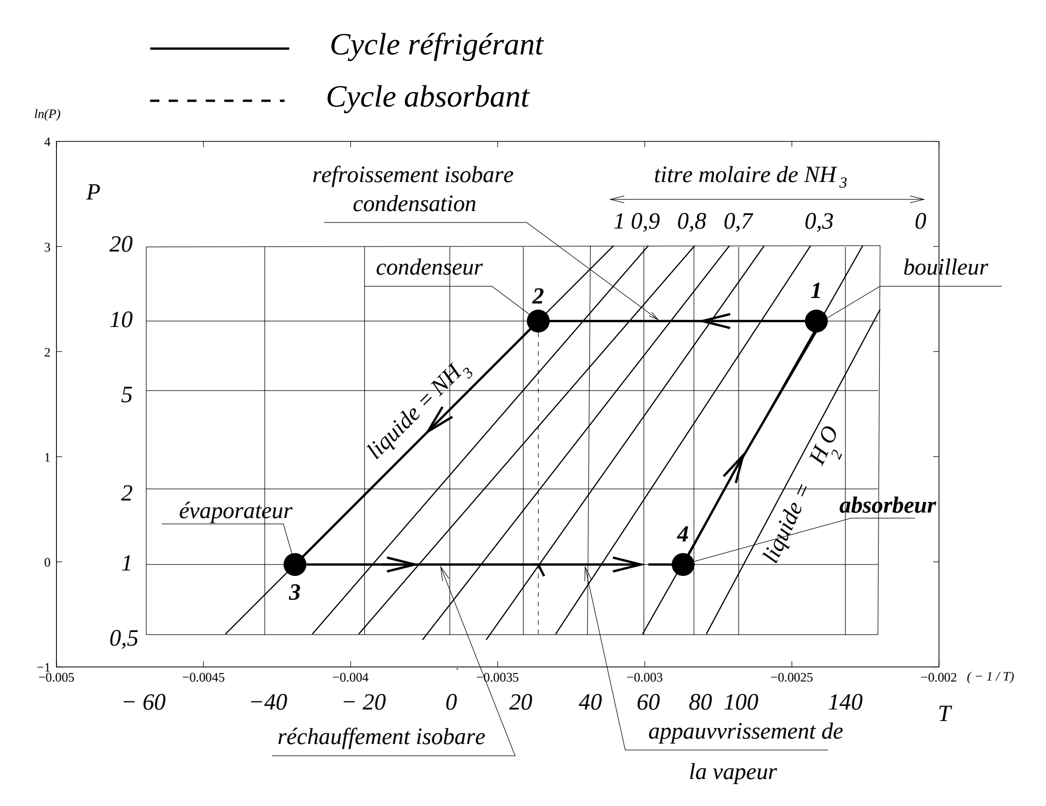
   $x'_{H_2O} = 2,85\,10^{-2} \qquad x'_{NH_3} = 0,971$

   Remarque :

   Les titres en phase liquide de l'absorbeur et du bouilleur sont équivalents : seuls les titres en phase vapeur et les pressions diffèrent.



Cycle du fluide frigorigéne : NH_3/H_20



8.5 Calcul du coefficient de performance

Si l'on considère que le travail du compresseur est négligeable devant Q_b, et que le cycle est réversible, le coefficient de performance est donné par :

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{Q_b}$$

$$\begin{cases} Q_b + Q_k + Q_0 + Q_a = 0 & 1\,er\ principe \\ \dfrac{Q_b}{T_b} + \dfrac{Q_k}{T_{atm}} + \dfrac{Q_0}{T_0} + \dfrac{Q_a}{T_{atm}} = 0 & 2\,eme\ principe \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \frac{Q_b}{T_b} + \frac{Q_0}{T_0} &= -\frac{Q_k + Q_a}{T_{atm}} \\ &= \frac{Q_b + Q_0}{T_{atm}} \end{aligned}$$

soit : $Q_b\left(\frac{1}{T_b}-\frac{1}{T_{atm}}\right)=Q_0\left(\frac{1}{T_{atm}}-\frac{1}{T_0}\right)$

$$\varepsilon=\frac{Q_0}{Q_b}=\frac{\left(\frac{1}{T_b}-\frac{1}{T_{atm}}\right)}{\left(\frac{1}{T_{atm}}-\frac{1}{T_0}\right)}=\left(\frac{T_b-T_{atm}}{T_b}\right)\left(\frac{T_0}{T_{atm}-T_0}\right)$$

Remarque :

$$\varepsilon=\frac{Q_0}{Q_b}=\underbrace{\left(\frac{T_b-T_{atm}}{T_b}\right)}_{\text{rendement moteur de Carnot}}\ \underbrace{\left(\frac{T_0}{T_{atm}-T_0}\right)}_{\text{rendement machine frigorifique}}$$

Le rendement d'une machine tritherme apparaît comme le produit du rendement d'un moteur de Carnot fonctionnant entre les températures T_b et T_{atm} et le rendement d'une machine frigorifique fonctionnant entre les températures T_{atm} et T_0.

Remarque : amélioration du coefficient de performance

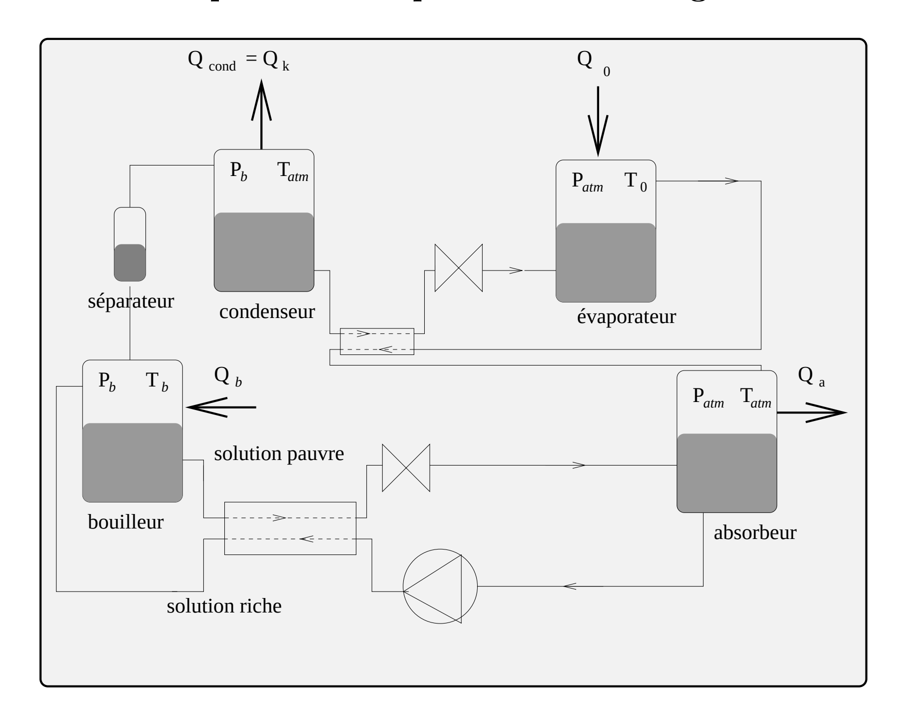
On peut améliorer le coefficient de performance en ajoutant les éléments suivants :

1. **Une colonne de rectification**, appelée aussi *séparateur*, dont le rôle est d'arrêter la vapeur d'eau qui pourrait être entraînée dans l'ammoniac.
2. **Un échangeur** permettant de transférer une partie de la chaleur de la solution pauvre vers la solution riche, ce qui permet de diminuer l'apport de chaleur Q_b . De plus, la présence de cet échangeur, contribuera à abaisser la température de l'absorbeur, ce qui augmente la solubilité le l'ammoniac dans l'eau (l'ammoniac étant plus volatil que l'eau se vaporise le premier lorsque la température croît).

Remarque : amélioration du coefficient de performance

3. On peut également placer un échangeur entre le condensat (T_{atm}) et la vapeur issue de l'évaporateur (T_0). Ce refroissement précédant l'évaporateur génère un sous-refroidissement dans l'évaporateur(soit une augmentation de la puissance frigorifique), mais également une quantité de chaleur supplémentaire à évacuer dans l'absorbeur.

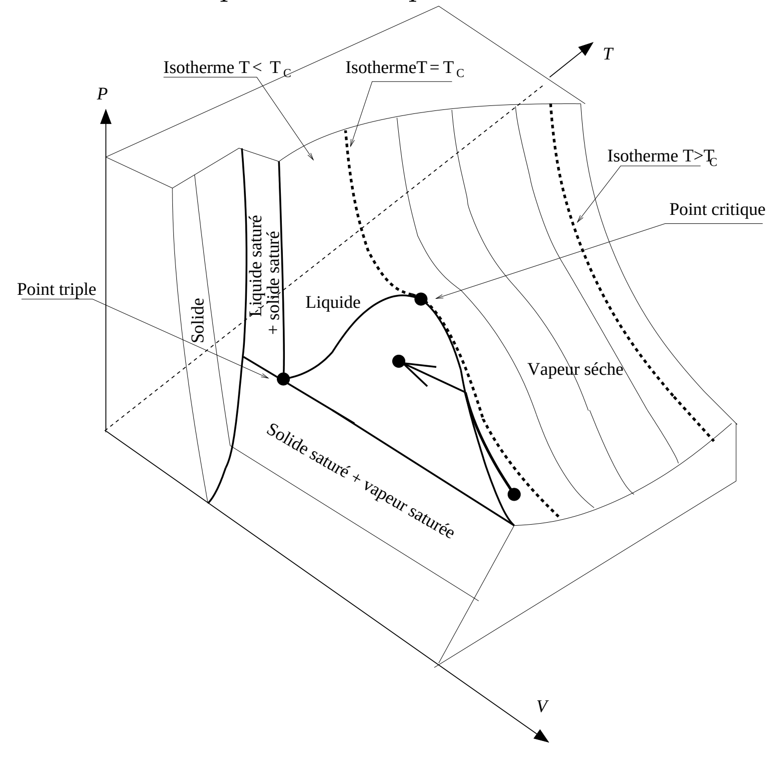
Machine à absorption avec séparateur et échangeurs



Chapitre 9

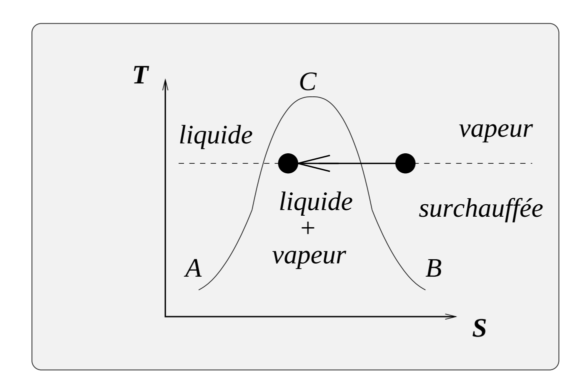
Liquéfaction des gaz

La liquéfaction d'un gaz permet de l'emmagasiner, de le transporter...L'opération la plus simple à réaliser pour liquéfier un gaz est la compression isotherme. Cette opération ne peut être réalisée que si la température initiale du gaz est inférieure à la température critique.



9.1 Historique

Historiquement vers 1790 Van Marum fut le premier à liquéfier de l'ammoniac en le comprimant sous 6 *atmosphères*. Différents gaz furent ainsi liquéfier : SO_2, Cl_2, H_2S...Ces gaz présentent tous une température critique supérieure à la température ambiante : la liquéfaction de ces gaz s'effectue par une simple compression (ex : compression isotherme)



Principe :

Pour les gaz dont la température critique est inférieure à la température ambiante les premiers essais de liquéfaction furent réalisés par Cailletet (France) et Pictet (Suisse) en 1877. En 1895, Linde réussit à fabriquer pour la première fois de grandes quantités d'air liquide[1]. La machine de Linde sera perfectionnée par Claude en 1905. Ces machines utilisent des cycles à détente.

On peut distinguer trois grandes familles de procédés thermodynamiques cryogéniques ($T < 125K$) :

1. Les procédés à détente isenthalpique de Joule-Thomson
2. Les cycles inverses de Brayton à détente isentropique
3. Les procédés mixtes associant une détente isenthalpique et une détente isentropique (cycle de Claude)

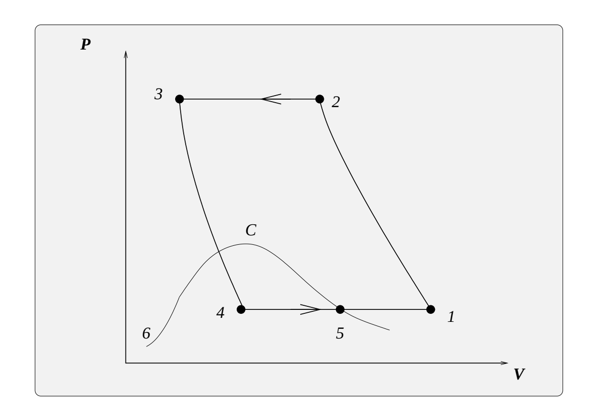
9.2 Cycle de Linde : diagramme P-V

Ce cycle comporte un refroidissement préliminaire permettant d'abaisser la température du gaz sous la température d'inversion de Joule-Thomson[2].

1. L'air est formé de différents gaz. A une température supérieure à $-140\,^{\circ}C$, l'air n'est plus liquéfiable.

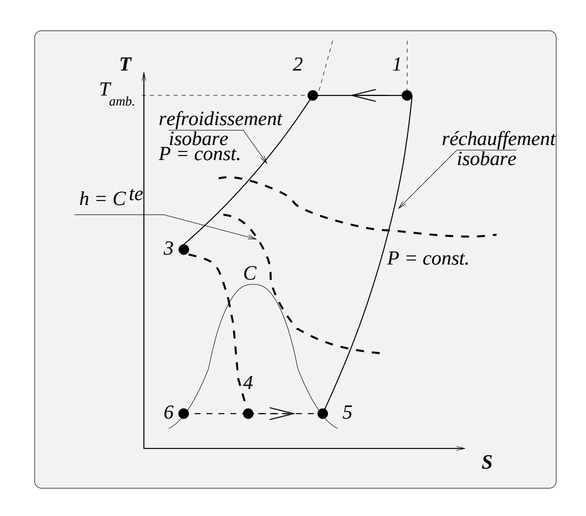
2. Cette température reste néanmoins supérieure à la température critique et ne permet donc pas la liquéfaction du gaz

Le gaz est ensuite détendu selon le processus de **Joule-Thomson** permettant d'atteindre une température inférieure à la température critique.



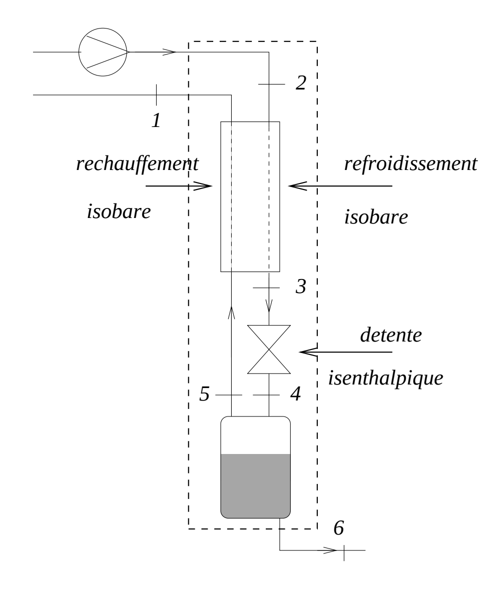
1 − 2 : compression isotherme
2 − 3 : refroidissement isobare
3 − 4 : détente isenthalpique
5 − 1 : réchauffement isobare du gaz non liquéfié

9.3 Cycle de Linde : diagramme T-S



1 − 2 : compression isotherme
2 − 3 : refroidissement isobare
3 − 4 : détente isenthalpique
5 − 1 : réchauffement isobare du gaz non liquéfié

Après la détente on obtient une fraction y de liquide et une fraction $(1-y)$ de vapeur. Cette vapeur froide est envoyée dans un échangeur contre-courant qui refroidit le gaz comprimé à température ambiante :



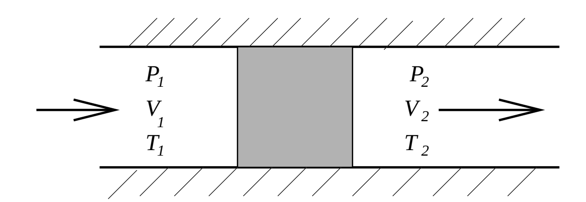
Rappel :

La détente isenthalpique ne diminue la température du gaz que si sa température avant la détente est inférieure à la température d'inversion.

9.4 Rappel sur la détente de Joule-Thomson

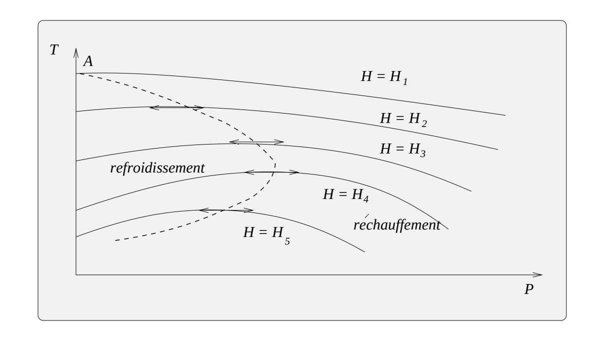
L'expérience de Joule-Thomson est effectuée sur un système ouvert, où le régime permanent est établi.

Le gaz rentre dans une conduite isolée, à la pression P_1, à la température T_1, son volume spécifique étant V_1 . La chute de pression est produite par la traversée d'une paroi poreuse. L'état de sortie du gaz est caractérisé par les P_2, V_2 et T_2.



Rappel sur la détente de Joule-Thomson

La détente étant isenthalpique, on démontre que pour un gaz parfait, il n'y a pas de variations de la température. Or pour un gaz réel, on constate que $T_2 \neq T_1$. Les courbes $T = f(P)$ passent par un maximum nommé point d'inversion.



La courbe en pointillés réunissant les points de pente nulle

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0$$

est appelée la *courbe d'inversion*.

A l'intérieur de la courbe d'inversion, μ est positif : une diminution de la pression entraîne une diminution de la température.

Conclusion :

Pour refroidir un gaz, il est nécessaire que sa température initiale soit inférieure à la température du maximum de la courbe d'inversion T_A .

9.5 Cycle de Linde : bilan enthalpique

Considérons le système ouvert limité aux pointillés : ce système n'échange ni travail, ni chaleur avec l'extérieur.

Bilan enthalpique :

$$\begin{cases} q_{m_2}h_2 - q_{m_6}h_6 - q_{m_1}h_1 = 0 \\ q_{m_1} = q_{m_2} - q_{m_6} \\ h_6 = h_{liq.} \end{cases}$$

Soit : $q_{m_2}h_2 - q_{m_6}h_{liq} - (q_{m_2} - q_{m_6})\, h_1 = 0$

Le taux de liquéfaction est :

$$y = \frac{q_{m_6}}{q_{m_2}} = \frac{h_2 - h_1}{h_{liq.} - h_1}$$

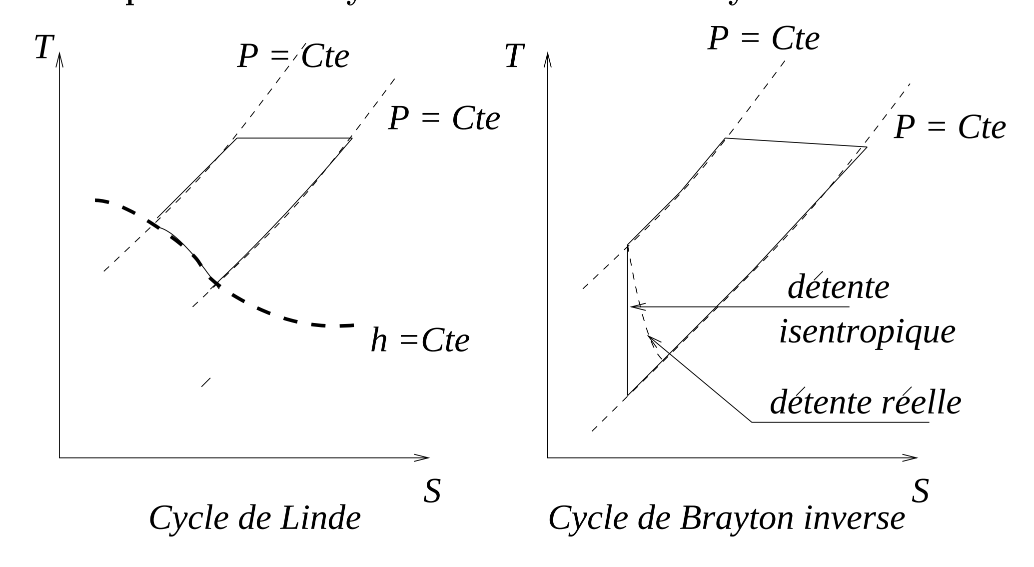
Remarque :

Pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température, donc : $h_2 = h_1$; le cycle de Linde ne peut conduire à une liquéfaction pour un gaz parfait.

9.6 Cycle de liquéfaction avec travail extérieur : cycle de Brayton inverse

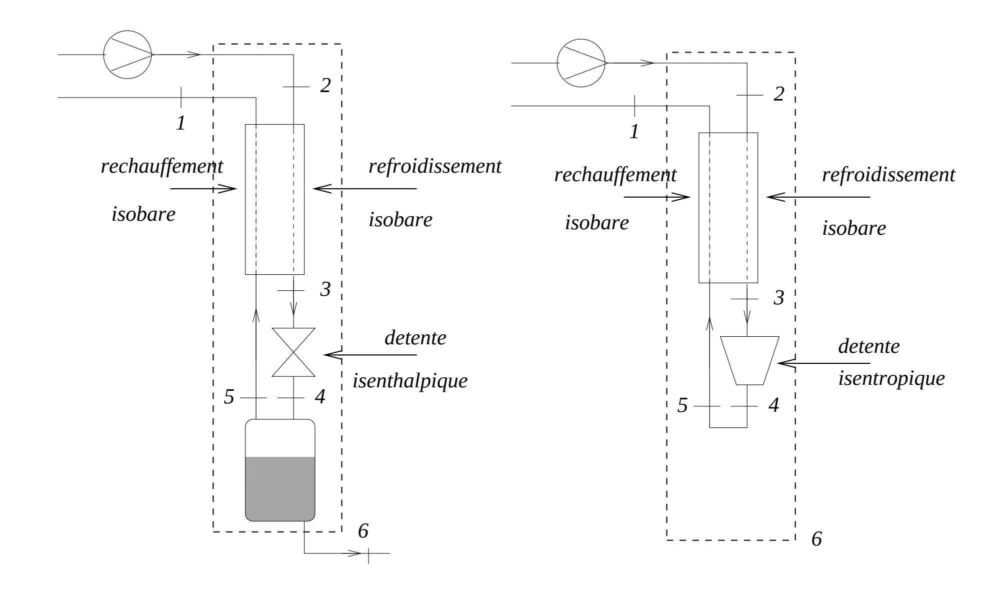
Dans le cycle de Linde, le refroidissement isenthalpique est obtenu au cours d'une détente sans production de travail. On peut imaginer de refroidir le gaz en actionnant une turbine et donc, de fournir en même temps du travail . Si l'on veut se rapprocher d'un cycle idéal (amélioration du rendement), le gaz doit être détendu dans une turbine idéalement réversible. La substitution de la vanne de laminage par une turbine reviendrait à faire fonctionner la turbine en milieu humide, ce qui d'un point de vue technologique est impossible. On ne peut utiliser la turbine que dans une zone de température plus élevée (détente sèche). On obtient alors le cycle de Brayton qui fournit du travail mais ne génère pas de liquide.

Comparaison des cycles de Linde et de Brayton inverse



Cycle de Linde *Cycle de Brayton inverse*

Comparaison des cycles de Linde et de Brayton inverse



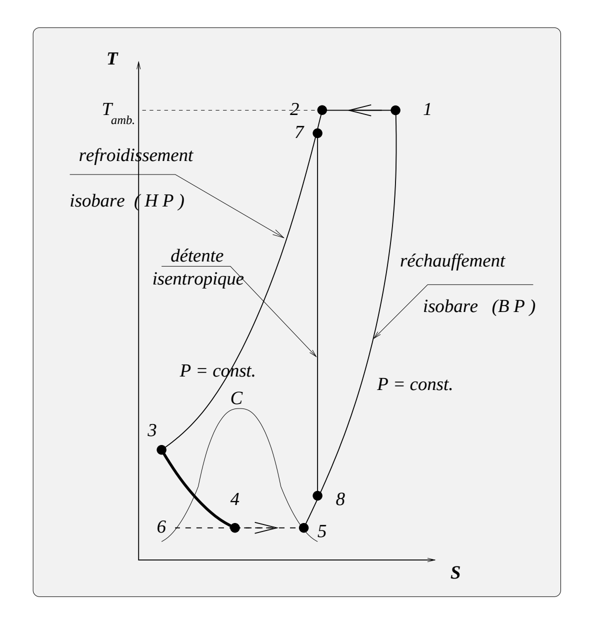
9.7 Cycle de Claude

Ce cycle est l'association des cycles de Linde et de Brayton inverse.

Le début du cycle est le même que celui de Linde : compression du gaz à liquéfier, premier refroidissement isobare. Le flux est alors divisé en deux :

- 15 % est détendu dans la turbine
- 85 % du fluide subit un second refroidissement , puis est envoyé dans la détente isenthalpique.

Les deux fluides « froids » passent dans l'échangeur refroidissant les gaz issus de la compression isotherme.



Remarque :

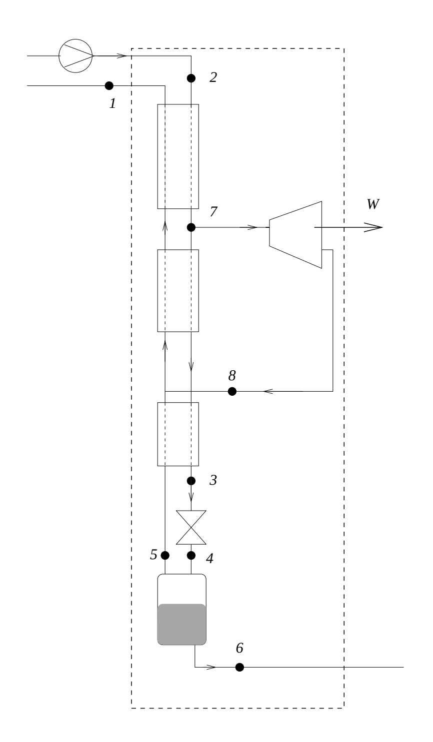
L'objectif de la turbine est double :

- provoquer un refroidissement important du gaz (point 8), qui permettra par l'intermédiaire d'un échangeur de refroidir, le gaz issu de la compression isotherme $(1-2)$.
- produire du travail mécanique.

Fonctionnement :

La totalité du gaz issu du compresseur, est refroidit dans un premier échangeur $(2 \rightarrow 7)$. Le gaz est séparé en deux fractions. Une fraction x de ce gaz est envoyé dans la turbine $(7 \rightarrow 8)$. En sortie de la turbine, le gaz (refroidi et détendu) rejoint l'étage BP de l'échangeur. Il refroidit alors la fraction $(1-x)$ de gaz dirigée vers le liquéfacteur.

Fonctionnement :



9.7.1 Bilan enthalpique du cycle de Claude

$$\begin{cases} q_{m_2} h_2 = W + q_{m_6} h_6 + q_{m_1} h_1 \\ q_{m_1} = q_{m_2} - q_{m_6} \\ W = q_{m_7}\left(h_7 - h_6\right) \\ q_{m_7} = q_{m_8} = x\, q_{m_2} \\ h_6 = h_{liq.} \end{cases}$$

$q_{m_2}\left[h_2 - x\left(h_7 - h_8\right) - h_1\right] = q_{m_6}\left(h_6 - h_1\right)$

Soit :
Le taux de liquéfaction est :

$$y = \frac{q_{m_6}}{q_{m_2}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{liq.}} + x \frac{h_7 - h_8}{h_1 - h_{liq.}}$$

Conclusion :

Le taux de liquéfaction sera positif si :

$$h_1 - h_2 + x\left(h_7 - h_8\right) > 0$$

Cette condition ne nécessite pas forcément $h_1 - h_2 > 0$ (condition du cycle de Linde). Le taux de liquéfaction pour le cycle de Claude est très supérieur à celui du cycle de Linde.

Conclusion

Nous n'abordons dans ce document que les machines dont la description à l'aide des cycles thermodynamiques élémentaires reste significative. Bien qu'il existe de nombreux autres procédés permettant de refroidir, les machines à compression ou à absorption restent les machines les plus utilisées dans l'industrie.